

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1872 . Jan.-Juni.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

***Berichte der deutschen
chemischen Gesellschaft***

Tome 1

A. VIALETTE

C.P.m.9

BERICHTE
DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT ZU BERLIN

5
1872
I



FUNFTER JAHRGANG

1872

Januar bis Juni

(Nachdruck 1957)

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

**BERICHTE DER DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT
ZU BERLIN**

C P m 9

BERICHTE
DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT ZU BERLIN



FUNFTER JAHRGANG

1872

Januar bis Juni

(Nachdruck 1957)

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

PRINTED IN
WEST GERMANY

Offsetdruck von Julius Beltz, Weinheim/Bergstr.
Verlagsnummer 5638

P. U
GRAY



ADOLF STRECKER.

geb. am 21. October 1822.
gest. am 7. November 1871.

Sitzung vom 8. Januar 1872.
Präsident: Hr. C. Rammelsberg.



Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung und der General-Versammlung werden zu auswärtigen Mitgliedern der Gesellschaft gewählt

die Herren:

- A. Borodin, Professor, Petersburg,
- C. Brunnengräber, Dr. phil., Rostock,
- E. Fuchs, Dr. phil., Marburg,
- B. Kreitmair, stud. chem., Erlangen,
- G. Lunge, Dr. phil., South Shields,
- P. Perrenoud, Apotheker, Zürich,
- V. Schwarzenbach, Professor, Bern,
- J. Stenhouse, Dr. phil., London,
- N. Tawildarow, Dr. phil., München.
- J. Thein, Chemiker, Prag.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

- C. Marignac: de l'influence prétendue de la calcination sur la couleur de dissolution des oxydes métalliques.
- E. Czynianski: Chemische Theorie, auf der rotirenden Bewegung der Atome basirt, kritisch entwickelt.
- Chr. Rump: Ueber die Prüfung des Chloroforms auf fremde Beimischungen.
- Derselbe: Ueber Eigenschaften und Kennzeichen eines guten, ächten tonquinensischen Moschus.

Mittheilungen.

1. F. A. Flückiger: Ueber das Vorkommen des Pyrocatechins im Kino.

(Eingegangen am 25. Dec. 1871; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wiche!haus.)

Hrn. Prof. v. Gorup-Besanez verdanken wir die interessante Beobachtung, dass die herbstlichen Blätter der canadischen Rebe, *Ampelopsis hederacea* Michaux, Pyrocatechin enthalten. In seiner bezüglichen Mittheilung (diese Berichte IV. 906) erinnert der Verfasser

V/I/1

darán, dass Eissfeldt schon 1854*) aus malabarischem Kino etwas Pyrocatechin erhalten hat, schliesst sich aber der Muthmassung des letztern an, dass dieser Körper erst bei der Darstellung des Kino in hoher Temperatur entstehen müsse, wie denn überhaupt die Gewinnung des malabarischen Kinos von *Pterocarpus Marsupium* Roxburgh nicht aufgeklärt sei. Einen fernern Grund gegen die Präexistenz des Pyrocatechins in den verschiedenen Kino genannten Drogen überhaupt erblickt v. Gorup-Besanez in Eissfeldt's Angabe, dass er vermittelst Aether dem Kino der *Butea frondosa* Roxburgh kein Pyrocatechin zu entziehen vermocht habe.

Ich erlaube mir dagegen, einige Thatsachen vorzuführen, welche meiner Ansicht nach dafür sprechen, dass das Pyrocatechin im Kino unter Umständen vorkommt, welche schliessen lassen, es sei schon in den Mutterpflanzen selbst vorhanden.

1) Vor allen Dingen vermisse ich eine Bestätigung der Behauptung, dass bei der Darstellung des Kino's eine hohe Temperatur angewendet werde. Alle wohlunterrichteten Schriftsteller, die mir zugänglich sind**), geben im Gegentheil an, dass jene Arbeit einfach darauf beruht, den durch Einschnitte in den Stamm gewonnenen Saft einzukochen. Es handelt sich also nur um Temperaturen, welche 100° nicht erheblich übersteigen dürften, nicht um die hohen Temperaturen, welche bei trockener Destillation die Bildung des Pyrocatechins aus den verschiedenen Rohmaterialien veranlassen können.

Bei einigen Sorten Kino wird aber auch das Einkochen nicht einmal angewendet. Das hiernach unter Nr. 4 und Nr. 5 erwähnte Butea-Kino z. B. besteht aus runden oder birnförmigen Körnern, sogenannten Thränen, die offenbar nur durch freiwilliges Trocknen des am Baume herabträufelnden Saftes entstehen konnten; auch sind sie von Stückchen der Blätter begleitet.

2) Das zuerst nach Europa gelangte Kino wurde durch Fothergill 1757 vom Gambia gebracht und stammte von *Pterocarpus erinaceus* Lamarck. Davon besitze ich eine von Hrn. Daniell während seines Aufenthaltes in jenen Gegenden (Sierra Leone) gesammelte Probe. An Aether giebt dieses senegambische Kino eine geringe Menge einer Substanz ab, welche in wässriger Lösung durch verdünntes Eisenchlorid grasgrün gefärbt wird; Kalkwasser ändert die Farbe in roth um. Diese Substanz ist also wohl für Pyrocatechin zu halten.

3) Von *Pterocarpus Marsupium* bewahre ich eine Probe auf, welche dem India Museum in London geliefert wurde vom Director

*) Ann. d. Ch. und Pharm. 92. 101.

**) Z. B. Pereira, *Materia medica* II. part. 2 (1857) 325; Royle-Headland, *Materia medica*. 1865. 395; *Pharmacopoeia of India* 1868 p. 70.

der Chinapflanzungen auf der Malabarküste, Herrn Mac Ivor, demnach wohl ebenfalls eine authentische Probe, welche übrigens von der vorigen gar nicht zu unterscheiden ist. Gepulvert und mit Aether ausgezogen giebt dieses malabarische Kino ebenfalls die gleiche Reaction des Pyrocatechins.

4) Das Kino der *Butea frondosa*, eine von dem *Pterocarpus*-Kino ganz verschiedene Substanz, besitze ich sehr schön von Herrn Mooden Sheriff in Madras. Bei 100° getrocknet giebt es an kaltes Wasser 83,8 pCt. ab, wovon 46 pCt. der Kinogerbsäure angehören, der Rest einer Schleimart. Ziehe ich dieses fein gepulverte Kino mit Aether aus, so bleibt nach dessen Verdunstung ein unbedeutender Rückstand, der mit wenig Wasser aufgenommen mikroskopische Krystalle anschiessen lässt, die namentlich im polarisirten Lichte sehr deutlich hervortreten. Ich konnte zu diesem Versuche nur ungefähr 5 Gramm Kino verwenden, so dass die Menge der Kryställchen sehr unbedeutend ausfiel. Ihre wässrige Lösung gab mit einer Spur Eisenchlorid eine rein und satt grüne Färbung, die sich im Laufe eines Tages kaum veränderte, und sich dann selbst nach dem Eintrocknen durch Wasser wieder mit grüner Farbe aufweichen liess. Kalkwasser färbte sie sofort roth. Ich denke auch diese Kryställchen für Pyrocatechin halten zu dürfen.

5) Eine noch schönere Probe des *Butea*-Productes, von Dr. Newton in Madras, löst sich in kaltem Wasser bis auf einen geringen, häutigen Rückstand. Wird die Gerbsäure mit Bleizucker gefällt, so giebt neutrale Bleiacetatlösung in dem concentrirten Filtrate keinen weiteren Niederschlag, wohl aber entsteht durch Alkohol ein solcher in reichlicher Menge. Die in Wasser gelöste, durch Bleizucker nicht gefällte Substanz dürfte daher dem Arabin nahe stehen. Ich hebe dieselbe deswegen hervor, weil ihre Gegenwart in dem Kino unvereinbar ist mit der Annahme, dasselbe sei einer Temperatur ausgesetzt gewesen, wie sie bei der trockenen Destillation eintritt.

Den Bleiniederschlag zersetzte ich unter Wasser mit Schwefelwasserstoff, verdunstete und zog das zurückbleibende, braune Pulver mit Aether aus, wodurch das gleiche Resultat erzielt wurde wie sub 4.

6) Die sogenannten Gummibäume Australiens geben Exsudate und Extracte, welche mit dem *Pterocarpus*-Kino die Kinogerbsäure gemein zu haben scheinen. Wiesner hat unlängst*) 16 verschiedene derartige Producte characterisirt und erklärt ebenfalls Pyrocatechin als einen wahrscheinlich nie fehlenden Bestandtheil derselben.

Die Summe dieser Thatsachen spricht, wie mir scheint, dafür, dass das Pyrocatechin aus den genannten Stammpflanzen in das Kino

*) Zeitschrift des österreichischen Apotheker-Vereins 1871. 499.

gelange; ich werde trachten, die Frage in der Heimath der letztern selbst lösen zu lassen.

Sind die vorstehenden Bemerkungen richtig, so wäre das Pyrocatechin nachgewiesen in den Familien der Ampelideen (*Ampelopsis*), Papilionaceen (*Marsupium*, *Butea*) und Myrtaceen (*Eucalyptus*); es ist wohl anzunehmen, dass es sich bei genauerer Prüfung noch weiter verbreitet zeigen wird.

Die zu meinen Versuchen benutzten Proben von Kino verdanke ich der Gefälligkeit meines Freundes D. Hanbury Esq. F. R. S. in London.

Bern, December 1871.

2. A. Michaelis: Ueber die Zersetzung des Phosphorsulfobromids durch Wasser und Alkohol.

(Eingegangen am 4. Jan.; verl. in d. Sitzung von Hr. Wichelhaus.)

In einer früheren Mittheilung in diesen Berichten Jahrgang IV. S. 777 habe ich angegeben, dass sich Phosphorsulfobromid durch Wasser in Bromwasserstoff, freien Schwefel, Schwefelwasserstoff, phosphorige Säure und Phosphorsäure zersetzt. Diese Zersetzung war der Bildung des freien Schwefels und der phosphorigen Säure wegen um so auffallender, als ich später fand, dass das Phosphorsulfobromid sich mit Alkohol einfach so umsetzte, dass das Brom gegen Aethoxyl ausgetauscht wurde und das schon von Carius*) aus Alkohol und Phosphorsulfchlorid dargestellte, monosulfophosphorsaure Aethyl $\text{PS} \cdot 3(\text{OC}^2\text{H}^5)$ entstand. Diese Verbindung hatte ganz die von Carius angegebenen Eigenschaften, sie bildete eine farblose Flüssigkeit von aromatischem, an Terpentinöl erinnerndem Geruch. Es schien also, als ob das Wasser rein katalytisch auf das Phosphorsulfobromid wirkte und dies einfach in Phosphorbromür, welches dann sofort in phosphorige Säure und Bromwasserstoff übergehen musste, und freien Schwefel spaltete. Bei einer quantitativen Bestimmung der Zersetzungsproducte, welche so ausgeführt ward, dass eine gewogene Quantität Phosphorsulfobromid einige Stunden mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt wurde, lieferten 1,1343 Grm. Substanz 0,0861 Grm. freien Schwefel, entspr. 7,59 Proc. und 0,1138 Grm. $\text{P}^2\text{O}^7\text{Mg}^2$, entspr. 2,81 Proc. Phosphor. Das Filtrat von der gefällten phosphorsauren Ammoniak-Magnesia wurde dann mit Salpetersäure gekocht, um die phosphorige Säure in Phosphorsäure zu verwandeln, und so 0,2937 $\text{P}^2\text{O}^7\text{Mg}^2$ erhalten, entspr. 7,23 Proc. Phosphor. Der der phosphorigen Säure zugehörige Phosphor ent-

*) Beitrag zur Theorie der mehrbasischen Säuren von L. Carius S. 10.

sprach dem gebildeten Schwefel, indem 7,59 Proc. Schwefel 7,34 Proc. Phosphor verlangen. Es waren also nur 28,01 Proc. des Phosphorsulfobromids in Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure und 71,99 Proc., d. h. das $2\frac{1}{2}$ (genau 2,57) fache in Schwefel und phosphorige Säure zersetzt.

An eine Reduction der Phosphorsäure durch Schwefelwasserstoff in *statu nascendi* war hierbei nicht zu denken, da sonst auch bei der Zersetzung von Phosphorsulfochlorid phosphorige Säure sich bilden müsste, was nicht der Fall ist. Ich untersuchte nun das Product der Einwirkung von Natronlauge auf Phosphorsulfochlorid, das von Wurtz zuerst dargestellte sulfoxyphosphorsaure Natron $PS \cdot 3(NaO)$ und glaube in dem Verhalten dieses Salzes den Schlüssel zu der sonderbaren Zersetzung des Phosphorsulfobromids gefunden zu haben.

Wurtz giebt an, dass, wenn man aus dem sulfoxyphosphorsauren Natron durch Säuren die freie Sulfoxyphosphorsäure abscheiden wolle, diese sofort in Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure zersetzt werde. Dies ist jedoch nicht ganz richtig, indem neben obigen Produkten auch immer phosphorige Säure und Schwefel entstehen. Man kann dies leicht dadurch nachweisen, dass man Phosphorsulfochlorid mit Natronlauge einige Minuten in einem Reagenscylinder kocht, dann von dem noch nicht zersetzten Phosphorsulfochlorid abgiesst und nun mit Salzsäure übersättigt. Es entsteht dann in der Kälte nach einiger Zeit, beim Kochen rascher, eine Trübung von ausgeschiedenem Schwefel und im Filtrat sind reichliche Mengen von phosphoriger Säure.

Durch diese Beobachtung erklärt sich, wie mir scheint, sehr ungezwungen die Zersetzung des Phosphorsulfobromids und -chlorids durch Wasser.

Da diese Verbindungen nämlich mit Wasser zusammengebracht, sowohl den Schwefel, wie das Chlor oder Brom austauschen, so können verschiedene Producte entstehen, je nachdem zuerst der Schwefel oder das Chlor resp. Brom ausgetauscht werden. Tritt zuerst der Schwefel aus, so bildet sich zuerst Schwefelwasserstoff und Phosphoroxychlorid, welche letztere Verbindung dann sofort in Salzsäure und Phosphorsäure zerfallen muss; die Endprodukte sind also neben den Haloidsäuren Schwefelwasserstoff und Phosphorsäure. Tritt aber zuerst das Chlor resp. Brom aus, so entsteht zunächst $PS \cdot 3(OH)$ und Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure. Da nun, wie oben gezeigt, die erstere Verbindung theilweise in freien Schwefel und phosphorige Säure zerfällt, so müssen diese Verbindungen auch unter den Endprodukten der Zersetzung sein. Nun liegt der erstere Fall offenbar bei dem Phosphorsulfochlorid vor, der letzte beim Phosphorsulfobromid, indem man nach Carius*) Phosphorsulfochlorid mit Alkohol in zugeschmol-

*) Beitrag zur Theorie der mehrbasischen Säuren.

zenen Röhren erhitzen muss, um $\text{PS} \cdot 3(\text{OC}^2\text{H}^5)$ zu erhalten, hingegen Phosphorsulfobromid sogleich von Alkohol zersetzt wird.

Allerdings entsteht bei der Zersetzung des sulfoxyposphorsauren Salzes nicht dieselbe Menge phosphoriger Säure, wie bei der Zersetzung des Phosphorsulfobromids, allein es ist dies auch nicht anders möglich, da bei einer Zersetzung, wo es auf den Unterschied der Grösse der Affinitäten ankommt, mit der zwei Körper in einer Verbindung festgehalten werden, es gewiss von grossem Einfluss sein wird, ob darin zwei so verschiedene Dinge wie Br und NaO enthalten sind.

Wegen des Einflusses dieser Differenzen der Affinitäten des Schwefels und Chlors resp. Broms zum Phosphor einerseits, und anderseits wegen des Ueberganges einer Verbindung, welche sich in ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung von der Phosphorsäure ableitet, in phosphorige Säure, scheint mir diese Zersetzung von besonderem Interesse zu sein.

Carlsruhe, Laboratorium des Polytechnicums, 23. Dec. 1871.

3. A. Michaelis: Ueber Phosphorsulfobromchlorid.

(Eingegangen am 4. Jan.; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Der eben beschriebenen, bemerkenswerthen Zersetzung des Phosphorsulfobromids wegen, hielt ich es für interessant, auch das Phosphorsulfobromchlorid darzustellen und dies auf seine Eigenschaften zu untersuchen. Diese Verbindung musste sich analog dem Phosphoroxylbromchlorid von Mentschukin durch Einwirkung von Brom auf Aethylsulphosphorigsäurechlorür $\text{PCl}^2 \cdot (\text{S}^2\text{C}^2\text{H}^5)$ darstellen lassen.

Um zunächst diese Verbindung zu erhalten, liess ich 1 Molekül (100 Gramm) reines Mercaptan, welches durch Einwirkung von Jodäthyl*) auf Kaliumsulfhydrat dargestellt war, langsam zu einem Mo-

*) Das zu diesen Versuchen dienende Jodäthyl habe ich nach der Hofmann'schen Methode (Ann. Chem. Pharm. Bd. 115, S. 272) dargestellt mit einer vom Prof. Lothar Meyer angebrachten Modification, die das Verfahren noch wesentlich abkürzt. Dieselbe besteht darin, dass die bei der Destillation entwickelten Dämpfe nicht in der Vorlage, sondern in dem Gefässe condensirt werden, welches gasüberschüssige Jod enthält, und hier dasselbe auflösen um es in das Destillationsgefäss hinabzuführen.

In einen etwas geräumigen Kolben bringt man die von Hofmann vorgeschriebene Quantität Alkohol und Phosphor, das Jod in eine auf den Kolben aufgesetzte Allonge, in deren Längsaxe eine weite, unten und oben offene Glasröhre lose so eingesetzt ist, dass sie den Dämpfen freien Durchgang gestattet, das rings um diese Röhre aufgehäuften feste Jod aber hindert in den Kolben hinabzufallen. Das obere Ende der Allonge ist mit einem umgekehrten, etwas weiten Liebig'schen Kühler verbunden. Erhitzt man nun den Kolben, so treten die Dämpfe durch das Rohr in den oberen Theil der Allonge und den Kühler, condensiren sich und fliessen

lektül Phosphorchlorür (240 Gramm) fließen. Die Einwirkung geht sehr ruhig und bis zum Schluss der Operation fast ohne Salzsäureentwicklung vor sich, indem der grösste Theil der gebildeten Salzsäure absorbiert wird. Nachdem letztere durch Einleiten von Kohlensäure verjagt war, wurde das Produkt der fractionirten Destillation unterworfen. Hierbei zeigte es sich, dass viel Phosphorchlorür übrig geblieben war, indem sich neben $\text{PCl}^2 (\text{S C}^2 \text{H}^5)$ viel des neutralen Aethers $\text{P} (\text{S C}^2 \text{H}^5)_2$ gebildet hatte.

Das Aethylsulfophosphorigsäurechlorür $\text{PCl}^2 (\text{S C}^2 \text{H}^5)$ ist eine farblose bei $172 - 175^\circ$ siedende Flüssigkeit von stechendem und zugleich an Mercaptan erinnerndem Geruch. Ihr spec. Gew. ist bei $12^\circ \text{C.} = 1,30$. Mit Wasser zersetzt sie sich in Salzsäure, phosphorige Säure und Mercaptan.

Der zugleich mit dieser Verbindung erhaltene Sulfophosphorigsäureäther $\text{P} (\text{S C}^2 \text{H}^5)_2$ ist eine farblose, unangenehm, jedoch nicht nach Mercaptan riechende Flüssigkeit, welche zwischen 240 und 280° unter theilweiser Zersetzung destillirt. Ihr spec. Gew. ist bei $12^\circ = 1,24$. Von Wasser wird sie allmählig in phosphorige Säure und Mercaptan zersetzt. Diese Verbindung scheint Wichelhaus*) bei der Einwirkung von Mercaptan auf Phosphorchlorür erhalten zu haben, da derselbe angiebt, dass das von ihm erhaltene Produkt sich bei der Destillation zersetzt habe. Der Aether lässt sich durch Schütteln mit Wasser von dem gebildeten Chlorür trennen, da derselbe viel langsamer als jenes dadurch zersetzt wird, und das gebildete Mercaptan sich durch einen Gasstrom entfernen lässt.

Zur Darstellung des Phosphorsulfobromchlorids liess ich zu einem Molekül $\text{PCl}^2 (\text{S C}^2 \text{H}^5)$ langsam ein Molekül Brom fließen. Jeder Tropfen Brom verschwand sofort unter starker Erwärmung. Bei der Destillation der erhaltenen Flüssigkeit gab sich der zwischen 150 und 180° siedende Theil des Destillats durch seinen eigenthümlich aromatischen Geruch als die gesuchte Verbindung zu erkennen. Da jedoch auf keine Weise hieraus ein Produkt von constantem Siedepunkt zu erhalten war und die Analysen einen viel zu niedrigen Schwefelgehalt ergaben, so wurde der ganze von $150 - 180^\circ$ siedende Theil des Destillats so lange mit Wasser geschüttelt, bis keine Einwirkung mehr wahrzunehmen war, die übrig gebliebene Flüssigkeit von dem Wasser durch einen Scheidetrichter getrennt, mit Chlorcalcium entwässert und

durch das Jod in der Allonge, deren unteres Ende nur lose durch die eingesetzte Röhre verstopft ist, mit Jod gesättigt in den Kolben zurück. Ist auf diese Weise alles Jod in den Kolben hinabgeführt, so entfernt man die Allonge, dreht den Kühler um und destillirt das Jodäthyl ab. Sollte dasselbe phosphorhaltig übergehen, so versetzt man es mit etwas Jod, bis dieses nicht mehr entfärbt wird, schüttelt mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und rectificirt. Man kann so in einigen Stunden mehrere Pfund Jodäthyl darstellen.

*) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 3. p. 266.

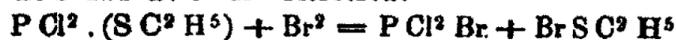
durch gelindes Erwärmen die absorbirte Salzsäure und Bromwasserstoffsäure entfernt. Die Analyse der so erhaltenen Flüssigkeit ergab 14,2 Proc. P, 14,7 Proc. S, 33,1 Proc. Cl und 37,2 Proc. Br., sie bestand also aus reinem Phosphorsulfobromchlorid, welches 14,5 Proc. P, 14,9 Proc. S, 33,2 Proc. Cl und 37,4 Proc. B. verlangt.

Das Phosphorsulfobromchlorid bildet eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von aromatisch stechendem, dem Phosphorsulfochlorid ähnlichem Geruch. Es beginnt bei 150° zu siedern, bald aber steigt der Siedepunkt, indem unter Zurücklassung von Schwefel theilweise Zersetzung eintritt. In dieser Beziehung verhält sich also das Phosphorsulfochlorbromid dem Phosphorsulfobromid ähnlich.

Man kann die Bildung dieser Verbindung durch die Gleichung



ausdrücken, ich glaube indessen, dass dieselbe ebenso wie dies von Geuther und mir*) bei der Bildung des Phosphoroxybromchlorids angenommen ist, in zwei Phasen vor sich geht. Da nämlich im Allgemeinen bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf eine Hydroxyl- oder Aethoxylgruppe meistens das ganze Hydroxyl oder Aethoxyl ausgetauscht wird, nicht aber der Wasserstoff oder das Aethyl sich gegen Chlor oder Brom austauscht, so glaube ich, dass zunächst die Verbindungen $P Cl^2 Br$ und $S C^2 H^5 Br$ entstehen, welche sich dann in $P Cl^2 Br S$ und $Br C^2 H^5$ zersetzen:



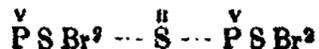
Ich hoffe diese Annahme binnen Kurzem durch die bei der Bildung des Phosphorsulfochlorbromids entstehenden Nebenprodukte beweisen zu können.

Gegen Wasser ist das Phosphorsulfobromchlorid sehr beständig, es lässt sich ebenso wie das Phosphorsulfochlorid theilweise mit den Wasserdämpfen überdestilliren. Um es vollständig durch Wasser zu zersetzen, muss man es vier Stunden lang im zugeschmolzenen Rohr auf 150° erhitzen. Es bilden sich dann, wie zu erwarten, freier Schwefel, Schwefelwasserstoff, Phosphorsäure und phosphorige Säure, neben Chlor- und Bromwasserstoff. Die Menge des freien Schwefels ist gerade die Hälfte von der, welche aus Phosphorsulfobromid frei wird, indem $P S Cl^2 Br$ 3,7 Proc. Schwefel, $P S Br^3$ wie oben 7,59 Proc. liefert.

Schliesslich bemerke ich noch, dass es mir gelungen ist, durch Einwirkung von Brom auf dreifach Schwefelphosphor $P^2 S^3$ die Verbindung $P^2 S^3 Br^4$ zu erhalten, und zwar gerade so leicht und gerade so quantitativ, wie man aus Phosphorchlorür und Chlor Phosphorsuperochlorid erhält. Als molekulare Addition von Br^4 zu $P^2 S^3$ lässt

*) Jen. Zeitschr. Bd. 6, p. 248

sich diese Verbindung nicht betrachten, da ich daraus durch Einwirkung von Alkohol den Aether $P^2 S^3 (O C^2 H^5)^4$ erhalten habe. Es scheint mir daher diese Bildung des Pyrophosphorsäurebromids die rationelle Formel



also die Fünfwerthigkeit des Phosphors sehr wahrscheinlich zu machen.

Ich werde binnen Kurzem diese Verbindungen in einer ausführlichen Abhandlung beschreiben, in welcher ich auch die analytischen Belege für die obigen Verbindungen geben werde.

Carlsruhe, Laboratorium des Polytechnicums, 23. Dec. 1871.

4. A. Michaelis: Ueber Phosphorbromchlorid.

(Eingegangen am 4. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Wichelhaus*) giebt an, dass sich Brom mit Phosphorchlorür unter Erwärmung zu einer in starker Kältemischung krystallinisch erstarrenden Verbindung vereinige, welche aber bei gewöhnlicher Temperatur ein aus zwei flüssigen Schichten bestehendes Gemenge bilde. „Die Moleküle $P Cl^3$ und Br^2 “, sagt Wichelhaus, „die zusammen krystallisiren, verlieren ihren Zusammenhalt schon bei der Verflüssigung, sowie die Moleküle $P Cl^3$ und Cl^2 bei der Verwandlung in Dampf.“

Wenn ich nun diese Angaben auch im Allgemeinen bestätigen kann, so habe ich doch gefunden, dass das Phosphorbromchlorid nicht nur bei starker Kälte, sondern auch bei gewöhnlicher Temperatur einen völlig stabilen Körper bildet, der in seinem Aussehen dem Phosphorsuperbromid ähnlich ist. Die Vereinigung von Brom mit Phosphorchlorür geht nur viel langsamer vor sich, wie dies bei der Vereinigung dieses Körpers mit Chlor der Fall ist.

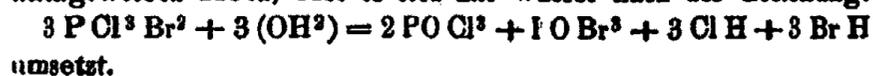
Lässt man ein Molekül Brom zu einem Molekül Phosphorchlorür fließen, so erhält man unter starker Erwärmung allerdings eine aus zwei Schichten bestehende Flüssigkeit, eine hellere, welche aus einer Lösung von Brom in Phosphorchlorür, und eine dunklere, welche aus einer Lösung von Phosphorchlorür in Brom besteht. Kühlt man dies in einer zugeschmolzenen Glasröhre befindliche Gemenge bis zu $-20^{\circ} C.$ ab, so erstarrt es, wie auch Wichelhaus angegeben, zu einer festen, krystallinischen Masse, die aber bei gewöhnlicher Temperatur sich wieder in zwei flüssige Schichten trennt. Lässt man jedoch das Rohr bei Winterkälte ungefähr acht Tage ruhig liegen, so entsteht ebenfalls eine krystallinische Masse, die nun nicht wieder

*) Ann. Chem. Pharm. Suppl. Bd. 6, S. 277.

verschwindet. Am besten verfährt man dabei so, dass man überschüssiges Phosphorchlorür mit Brom in eine Glasröhre so einschliesst, dass diese zur Hälfte davon erfüllt wird, nun einige Tage ruhig sich selbst überlässt und dann, wenn die Vereinigung eingetreten, das Glasrohr vertical so stellt, dass die ausgezogene Spitze nach unten gekehrt ist. Die Verbindung haftet dann fest an den Wänden der Glasröhre, während das überschüssige Phosphorchlorür fast völlig davon abläuft. Die so erhaltene gelbrothe, völlig trocken aussehende Masse hält jedoch noch hartnäckig etwas Phosphorchlorür zurück, und da ich dieses weder durch einen Gasstrom noch durch poröse Thonplatten völlig entfernen konnte, so führte ich eine Analyse der direct erhaltenen Krystalle aus, da sich daraus der etwaige Gehalt an Phosphorchlorür berechnen liess. Ich erhielt so von 1,0034 Grm. Subst. 2,754 Grm. AgCl + AgBr und 0,3800 $P^2O^7Mg^2$, entsprechend 10,6 pCt. P. 0,4712 Grm. AgCl + AgBr verloren dann beim Glühen im Chlorgase 0,0491 Grm. an Gewicht. Daraus berechnen sich 38,0 pCt. Cl und 51,3 pCt. Brom. Diese Zahlen stimmen auf $PCl^3Br^2 + 0,12PCl^3$, d. h. auf ein Phosphorbromchlorid, welches 5, pCt. Phosphorchlorür enthält, denn dieses verlangt 38,0 pCt. Cl, 51,0 pCt. Br und 11,0 pCt. P.

Das Phosphorbromchlorid ist eine gelbrothe, dem Phosphorsuperbromid ähnliche Masse, welche schon bei 35^0 C. sich in Phosphorchlorür und Brom trennt. Unterhalb dieser Temperatur tritt aber sofort wieder Vereinigung ein. Auch wenn zu dem überschüssigen Phosphorchlorür, welches man bei der Bildung von PCl^3Br^2 von dieser Verbindung ablaufen lässt, Brom hinzufügt, tritt sofort Vereinigung ein, wahrscheinlich weil das Chlorid aufgelöstes Phosphorchlorbromid enthält.

Mit Wasser und Säuren zersetzt es sich ebenso, wie ein Gemenge von Phosphorchlorür und Brom, von dem Geuther und ich^{*)} nachgewiesen haben, dass es sich mit Wasser nach der Gleichung:



Die langsame Bildung des Phosphorbromchlorids aus Phosphorchlorür und Brom scheint mir dafür zu sprechen, dass es keine molekulare Addition ist da diese meist sofort vor sich gehen, während schwache Affinitäten in vielen Fällen zu ihrer Aeusserung Zeit bedürfen.

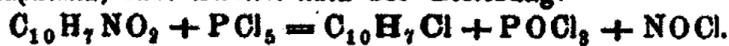
Karlsruhe, Laboratorium des Polytechnicums, 2. Januar 1872.

^{*)} Jena'sche Zeitschrift, Bd. 6, S. 242. Zeitschr. f. Chem., Bd. VII, S. 159.

5. L. de Koninck und P. Marquart: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Nitronaphtalin.

(Eingegangen am 8. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Nach der Mittheilung von Oppenheim^{*)}, wonach die Chlorüre des Phosphors auf verschiedene Nitroderivate keine Einwirkung zeigen, dürfte es nicht uninteressant sein, das verschiedene Verhalten von PCl_5 gegen Nitronaphtalin zu constatiren; es bildet sich nämlich Chlornaphtalin, ohne Zweifel nach der Gleichung:



Denn in der That findet sich in den Produkten der Reaction Phosphoroxychlorid, während ein Gas entweicht, welches an der Luft rothe Dämpfe bildet.

Beim Arbeiten mit grösseren Quantitäten ist die Reaction eine sehr heftige, und wenn man nicht darauf achtet, die Temperatur sehr langsam zu steigern, wird ein Theil des Phosphorpentachlorids, ehe es eingewirkt hat, in die Vorlage übergerissen. Arbeitet man aber mit Vorsicht und wendet einen kleinen Ueberschuss von PCl_5 an, so erhält man eine sehr befriedigende Ausbeute.

Die Einzelheiten der Operation sind einfach; man bringt Nitronaphtalin und Phosphorpentachlorid in einen Destillirapparat und erwärmt langsam; während die ersten Antheile übergehen, zeigt das Thermometer 100°C . und steigt langsam bis 120° , oder, wenn ein Ueberschuss von PCl_5 vorhanden ist, bis 150° ; alsdann fällt das Thermometer wieder und im Kolben findet sich eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche aus rohem Chlornaphtalin besteht; dasselbe wird durch Destillation und Waschen mit Wasser gereinigt.

Das so erhaltene Chlornaphtalin ist durch eine geringe Quantität Nitronaphtalin gelb gefärbt, welche Färbung es selbst nach einer Rectification über PCl_5 nicht verliert; abgesehen hiervon zeigt es alle von Faust und Saame^{**)} für das Chlornaphtalin angegebenen Eigenschaften; es besitzt einen ziemlich starken Geruch nach Naphtalin. Der Siedepunkt^{***)} liegt bei $251\text{--}253^\circ \text{C}$. und das spec. Gewicht ist 1,2025 bei 15°C . Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,2858 Gr. Substanz gaben 0,6343 Gr. CO_2 + 0,0904 Gr. H_2O .
 II. 0,2785 " " " 0,2420 " AgCl + 0,0045 Gr. Ag.
 III. 0,3104 " " " 0,2755 " AgCl.

	Berechnet:		Gefunden:	
	I.	II.	III.	
C . . .	73,84	73,96	—	—
H . . .	4,31	4,26	—	—
Cl . . .	21,85	—	22,04	21,96.

^{*)} Diese Berichte II. S. 64.

^{**)} Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CLX. S. 68.

^{***)} Das zur Siedepunktbestimmung angewandte Thermometer war im Naphtalindampfe controlirt (212°C).

Auf Dinitronaphtalin bleibt PCl_5 ohne Einwirkung, wenigstens auf die rhombische Modification.*)

Nitrobenzol während einer Stunde am aufsteigenden Kühler mit PCl_5 gekocht, liefert kein Chlorbenzol.

Diese Verschiedenheit zwischen Nitronaphtalin und Nitrobenzol findet sich im Verhalten gegen HBr wieder;**) das Letztere wird reducirt unter Bildung von Bromanilin, während Ersteres sein stickstoffhaltiges Radical gegen Brom austauscht.***)

P_2S_5 wirkt beim Erwärmen mit der grössten Heftigkeit auf Nitronaphtalin ein, während Nitrobenzol mit P_2S_5 gekocht werden kann, ohne eine bemerkbare Veränderung zu erleiden.

Im Verlaufe dieser Versuche hatten wir Gelegenheit zu beobachten, dass Nitronaphtalin bei 304°C . destillirt. Diese Temperatur liegt innerhalb der Grenze, welche Dusart †) für den Siedepunkt des Nitroptalins angiebt, dessen Existenz schon in Zweifel gezogen ist, ††) und welches in der That seinen Eigenschaften gemäss unreines Nitronaphtalin zu sein scheint.

Lüttich und Bonn, im Januar 1872.

6. C. Graebe und C. Glaser: Ueber Carbazol.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Beim Reinigen des Rechanthracens im Grossen wird unter Umständen, deren genaue Feststellung wir uns vorbehalten, ein Körper gewonnen, der höher wie Anthracen schmilzt, sich aber wesentlich von Chrysen unterscheidet. Er wurde ein- oder zweimal destillirt und dann mit dem gleichen Gewicht Pikrinsäure kochend in hochsiedenden Theerölen gelöst. Beim Erkalten schieden sich schön roth gefärbte Krystalle aus, die von der Mutterlauge getrennt und durch Ammoniak zerlegt wurden. Wir haben so eine Verbindung erhalten, die bei 238° schmilzt, sich weder in verdünnten Säuren noch in Alkalien löst und im Aussehen die grösste Aehnlichkeit mit Anthracen hat. Wir waren deshalb anfangs fest überzeugt, einen neuen Kohlenwasserstoff aus dem Steinkohlentheer isolirt zu haben. Zu unserem Erstaunen ergab aber die Analyse für Kohlenstoff und Wasserstoff zusammen nur 92 pCt. und eine qualitative Untersuchung zeigte dann die Gegenwart von Stickstoff.

Die vollständige Analyse führte zur Formel $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}$, welche

*) Diese Berichte I. S. 274.

***) Ibid. II. S. 122.

***) Ibid. IV. S. 926.

†) Ann. de Chim. et de Phys. (3) XLV. S. 333.

††) Zeitschrift für Chemie 1870, S. 644.

durch die Zusammensetzung der Derivate besonders der Pikrinsäureverbindung bestätigt wird.

Mehrere im Schwefeldampf ausgeführte Dichtebestimmungen beweisen, dass diese Formel der Molekulargrösse entspricht. Drei Beobachtungen ergaben die Zahlen 5,97; 5,96 und 6,01, während die Rechnung 5,85 verlangt. Da die neue Verbindung trotz ihres Stickstoffgehalts im allgemeinen den Charakter eines Kohlenwasserstoffs hat, so bezeichnen wir sie als Carbazol. Dasselbe wird durch Sublimation wie durch Krystallisation in schönen, weissen Blättchen und Tafeln erhalten, löst sich nicht in Wasser; ist dagegen in Aether, Alkohol und Benzol löslich und zwar wenig in der Kälte, reichlicher beim Erwärmen. Es schmilzt bei 238° und siedet bei 338° . Durch eine rothglühende Röhre lässt es sich ohne Zersetzung hindurchleiten. Ueber glühenden Zinkstaub und Natronkalk destillirt es gleichfalls unverändert. Rauchende Schwefelsäure löst es in der Kälte mit dunkelgrüner Farbe, welche beim Erwärmen in eine röthlichbraune übergeht. Durch Wasser wird aus der nicht erwärmten Lösung das Carbazol wieder unverändert ausgefällt. In englischer Schwefelsäure löst sich das Carbazol mit gelblicher Farbe gleichfalls unverändert auf. Beim Erwärmen bis auf 100° wird es in die Bisulfosäure verwandelt. Salpetersäure ertheilt ihm eine grüne Färbung, die beim Erwärmen gelb wird. Je nach der Concentration der Säure und der angewandten Temperatur entsteht Mono- oder Binitrocarbazol. Rauchende Salpetersäure wirkt mit grosser Heftigkeit ein. Auch salpetrige Säure verwandelt in Alkohol gelöstes Carbazol in dieselben Nitroderivate. Chlorwasserstoffsäure übt keine Wirkung auf das Carbazol aus.

Mit concentrirter Salzsäure bis auf 250° erhitzt, trat eine oberflächliche Blaufärbung ein, sonst blieb es unverändert. Weder durch Schmelzen mit Kalihydrat, noch durch Erwärmen mit einer alkoholischen Kalilösung bis auf über 200° wurde das Carbazol zersetzt. Auch gegen Reductionsmittel zeigt sich dasselbe sehr beständig. In einer alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam 5—6 Tage erwärmt, wurde es nicht reducirt. Jodwasserstoffsäure (127° Sdp.) bewirkte unter 200° keine Veränderung; höher erwärmt bildeten sich schmierige und verkohlte Produkte. Während so durch Jodwasserstoff allein kein Derivat zu erhalten ist, gelingt die Reduction durch diese Säure, wenn amorpher Phosphor hinzugefügt wird. Bei 200 bis 220° nimmt das Carbazol sechs Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in eine Base, die wir als Carbazolin bezeichnen und weiter unten beschreiben.

Durch Oxydationsmittel wird das Carbazol sehr heftig angegriffen. In Eisessig gelöst entsteht durch Chromsäure sofort ein chromhaltiger Niederschlag, aus dem wir bisher keine gut charakterisirte Verbindung isoliren konnten.

Chlor und Brom bilden Substitutionsprodukte, welche wir wie die

erwähnten Nitroderivate und Sulfosäuren in einer späteren Abhandlung beschreiben werden.

Die oben angeführte Carbazol-Pikrinsäure bildet schöne, rothe Nadeln, die der Formel $C_{12}H_9N, C_6H_3(NO_2)_3OH$, entsprechend zusammengesetzt sind. Sie löst sich wenig in kaltem Benzol, reichlicher in heissem Benzol und Aether. Durch Wasser und Alkohol wird sie zersetzt. Sie ist also in dieser Beziehung der entsprechenden Anthracenverbindung an die Seite zu stellen, von der sie sich durch die Form der Krystalle und durch geringere Löslichkeit in Benzol unterscheidet. Da das Carbazol mit den Mineralsäuren keine Salze bildet, so ist die Carbazol-Pikrinsäure sicherlich als ein den Pikrinsäureverbindungen der Kohlenwasserstoffe analoger Körper zu betrachten. Bei vorsichtigem Erhitzen lässt sie sich in Nadeln sublimiren und zersetzt sich dabei nur zum geringeren Theil.

Carbazolin, $C_{12}H_{15}N$. Carbazol wird mit $\frac{1}{2}$ Gewth. amorphen Phosphors und 4 Th. Jodwasserstoffsäure (127° Sdp.) einige Stunden auf $200-230^\circ$ erwärmt. Den Inhalt der Röhre versetzt man nach dem Erkalten mit Wasser, erwärmt und filtrirt von einer als Nebenprodukt entstehenden, braunen schmierigen Masse. Aus dem Filtrat scheidet sich das Carbazolin auf Zusatz von Ammoniak oder Natronlauge in Form feiner, weisser Nadeln aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man die Base in grossen, weissen Nadeln; sie schmilzt bei 96 und destillirt bei 286° (uncorr.). Die Analyse führte zu obiger Formel, welche auch durch eine Dampfdichtebestimmung im Schwefeldampf bestätigt wird. Gefunden wurde die Zahl 6,13, während die Rechnung 5,99 verlangt.

In Alkohol, Aether und Benzol ist das Carbazolin leicht löslich. Es sublimirt in Nadeln und verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen.

Mit Säuren bildet das Carbazolin Salze, die im Wasser ausserordentlich löslich sind. Wir haben bisher nur die Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure fest erhalten, indem wir trockenes Chlorwasserstoffgas in eine Lösung von Carbazolin in wasserfreiem Aether einleiteten. Die sich anfangs ölartig ausscheidende Verbindung verwandelte sich beim Stehen nach einigen Tagen vollständig in harte farblose Tafeln, welche an der Luft nicht zerfliesslich sind, sich aber in sehr geringen Mengen Wasser und Alkohol auflösen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{12}H_{15}N, HCl$.

Das in Säuren gelöste Carbazolin wird sehr leicht oxydirt, so entstehen durch Lösungen von Platinchlorid, Eisenchlorid, Kaliumbichromat und übermangansaurem Kali schon in der Kälte braune amorphe Niederschläge, über deren Natur wir noch nichts angeben können. Salpetersäure von 1,2 sp. Gew. färbt es bei gewöhnlicher

Temperatur zuerst roth und verwandelt es nach und nach vollständig in eine harzige Substanz.

Gegen Alkalien ist das Carbazolin beständig; es lässt sich über glühenden Natronkalk destilliren und wird durch Schmelzen mit Kalihydrat nicht verändert.

Wir werden das Carbazolin wie das Carbazol ausführlich studiren und hoffen, dass es uns gelingen wird, die Konstitution dieser eigenthümlichen Verbindung, der wir keine ähnliche an die Seite zu stellen wüsten, aufzuklären. Vorläufig enthalten wir uns jeder Speculation über die Stellung, die das Stickstoffatom in derselben einnimmt.

7. C. Graebe: Ueber die Dampfdichten einiger hochsiedender, organischer Verbindungen.

(Vorgetragen von Hrn. C. Liebermann.)

Durch die Untersuchung des Carbazols wurde ich veranlasst, als Ergänzung zu früheren Abhandlungen die Dampfdichten einiger hochsiedender, organischer Verbindungen zu bestimmen. Ich bediente mich dazu des von Deville und Troost beschriebenen Apparats und wählte Schwefeldampf zur Hervorbringung der erforderlichen Temperatur, da der Siedepunkt der meisten untersuchten Substanzen höher als der des Quecksilbers lag. Da sich bei diesen Bestimmungen im Schwefeldampf Glaskolben noch anwenden lassen, so sind sie, wenn man sich einmal dazu eingerichtet hat, sehr rasch auszuführen und verdienen allgemeiner angewendet zu werden, als es bisher geschehen ist. In Bezug auf Details der Ausführung genügt es, auf die ausführliche Abhandlung von Deville und Troost (Ann. ch. phys. [3] 58, 257) zu verweisen. Ich habe bei den folgenden Versuchen gewöhnliche Rundkolben von 140—160 Cbcm. Inhalt benutzt und dieselben mit ungefähr 2 Grm. Substanz gefüllt. Bei jeder einzelnen Bestimmung habe ich durch Untersuchung der im Kolben zurückgebliebenen Substanz geprüft, ob sie die Temperatur von 440°, ohne sich zu zersetzen, verträgt.

Anthrachinon. Hofmann hat vor einiger Zeit durch eine in dem von ihm construirten Apparat ausgeführte Dampfdichtbestimmung des Chinons gezeigt, dass die bisher allgemein für dasselbe angenommene Formel $C_6H_4O_2$, welcher ich auch in meiner ersten Publikation über die Chinongruppe den Vorzug vor der verdoppelten gab, der Molekulargrösse im Dampfzustand entspricht. Wichtig ist es unbedingt auch für die kohlenstoffreicheren Chinone, zu untersuchen, ob sie gleichfalls so viel Kohlenstoff-Atome enthalten, als die Kohlenwasserstoffe, von denen sie sich herleiten. Mich interessirte es in

erster Linie, die Dampfdichte des Anthrachinons zu bestimmen. Im Hofmann'schen Apparat ist dies nicht mehr möglich, da das Anthrachinon höher wie Quecksilber siedet. Im Schwefeldampf liess sich aber die Bestimmung ausführen. Die Beobachtung ergab 7,33, während der Formel $C_{14}H_8O_2$ die theoretische Dichte 7,20 entspricht.

Pyren. Für das Pyren war ich auf Grund von Analysen des Kohlenwasserstoffs und seiner Derivate zur Formel $C_{16}H_{10}$ gelangt. Dieselbe wird durch die Dampfdichtebestimmung bestätigt. Gefunden wurde 7,2, während die Rechnung 7,0 verlangt.

Acenaphten. Das Acenaphten, welches Berthelot in den festen Theilen des Steinkohlentheers aufgefunden hat, habe ich aus Rohanthracen in der Art isolirt, dass ich die in Schwefelkohlenstoff leicht löslichen, festen Antheile der fractionirten Destillation so lange unterwarf, bis ich eine zwischen 270—280° siedende Portion erhielt. Diese besass nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol die Eigenschaften des von Berthelot beschriebenen Acenaphtens; sie schmolz bei 99—100°, während Berthelot etwas über 100° angiebt, und gab die charakteristische Pikrinsäureverbindung. Ich habe mich sowohl durch die Analyse des Kohlenwasserstoffs selbst als der Pikrinsäureverbindung überzeugt, dass demselben die von Berthelot aufgestellte Formel $C_{12}H_{10}$ zukommt. Die Dampfdichtebestimmung ergab die Zahl 5,35, während die Formel 5,33 verlangt. Die Reindarstellung des Acenaphtens ist eine ausserordentlich mühsame, und habe ich aus dem von mir in Arbeit genommenen Material nur sehr wenig erhalten.

Phtalsäureanhydrid. Für kein Anhydrid einer organischen Säure, welche zwei Carboxylgruppen enthält, war bisher durch eine Dampfdichtebestimmung festgestellt worden, ob die allgemein angenommene Ansicht, dass die Anhydridbildung in dem Molekül der Säure selbst stattfindet, richtig ist oder ob die Formeln dieser Anhydride zu verdoppeln sind. Ich habe deshalb die Dampfdichte des Phtalsäureanhydrids bestimmt. Der bisher nicht bekannte Siedepunkt desselben liegt bei 277° C. (beobachtet). Obwohl es unnöthig ist, für die Bestimmung eine so hohe Temperatur als dem siedenden Schwefel entspricht anzuwenden, habe ich sie doch meines Apparats wegen benutzt.

Gefunden wurde 5,32, während die Formel $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} O$ die Zahl 5,12 verlangt.

Ich habe auch die Dampfdichte des Bernsteinsäureanhydrids im Schwefeldampf zu bestimmen versucht, fand aber, dass dasselbe dabei vollständig zersetzt wird.

Acridin. Von besonderer Wichtigkeit war es, die Dampfdichte des Acridins zu bestimmen, da Caro und ich bei der Untersuchung

dieser Base zu keinem ganz bestimmten Resultat in Bezug auf die Molekulargrösse gelangten. Die Formel $C_{24}H_{18}N_2$ erschien uns wahrscheinlicher als die halb so grosse, da wir aus dem Acridin durch Reduction die Verbindung $C_{24}H_{20}N_2$ erhielten und auch die Analyse des chlorwasserstoffsäuren Salzes auf ein complicirteres Molekül hinwies. Die Dampfdichtebestimmung beweist aber, dass die einfache Formel $C_{12}H_9N$ dem Acridin zukommt.

Die Beobachtung ergab bei einer mit vollkommen reinem Material ausgeführten Bestimmung die Zahl 6,10, während die Rechnung 5,85 verlangt. Bei einem zweiten Versuch, zu dem etwas weniger reines Material angewendet war, wurde die etwas zu hohe Zahl 6,3 gefunden. Es kommen demnach im Steinkohlentheer zwei genau gleich zusammengesetzte Körper, das Acridin und das Carbazol, von ausserordentlich verschiedenen Eigenschaften vor.

Die Formeln der von Caro und mir beschriebenen Derivate des Acridins müssen natürlich auch halbiert werden, was bei allen, bis auf das chlorwasserstoffsäure Salz, $C_{24}H_{18}N_2, HCl$, möglich ist, welches aber, wie damals von uns schon herorgehoben, einer neuen Untersuchung bedarf, die ich, sowie ich mir neues Material verschafft haben werde, ausführen will. Die Formel des Hydracridins, $C_{24}H_{20}N_2$, darf dagegen nicht halbiert werden, da man nicht wohl annehmen kann, dass 1 Mol. Acridin bei der Reduction nur 1 Atom H aufnimmt. Durch eine Dichtebestimmung lässt sich die Molekulargrösse des Hydroacridins nicht bestimmen, da es nicht unzersetzt flüchtig ist.

Chrysen. Ich habe ohne Erfolg die Dichte des Chrysendampfs im siedenden Schwefel zu bestimmen gesucht, erhielt nämlich bei zwei Bestimmungen viel zu hohe und unter sich schlecht stimmende Zahlen. Zwei Umstände scheinen dies Misslingen hervorzurufen. Erstens war ein Theil des Chryseus zersetzt, und dann liegt, wie aus dem Verlauf der Bestimmung hervorgeht, der Siedepunkt des Chrysens dem des Schwefels sehr nahe.

Königsberg i. Pr., 4 Januar 1872.

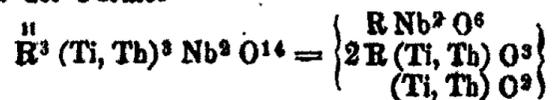
8. C. Rammelsberg: Ueber die Beziehungen zwischen Form und Zusammensetzung bei den natürlichen Tantal- und Niobverbindungen.

(Vorgetragen vom Verf.)

In der Sitzung vom 13. November v. J. habe ich die Zusammensetzung der Tantal- und Niobminerale mitgeteilt, wie sie aus meinen Untersuchungen sich ergeben hat. Man wird in dieser Uebersicht nur den Aeschynit und Samarskit vermissen, für welche es mir an Material fehlte.

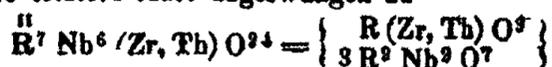
V/I/2

Jener ist indessen von Marignac untersucht worden, und wir wissen, dass er die Säuren von Nb, Ti und Th enthält, gebunden an Ce, La, wenig Ca und Fe. Berechnet man die Analysen, so gelangt man zu der Formel

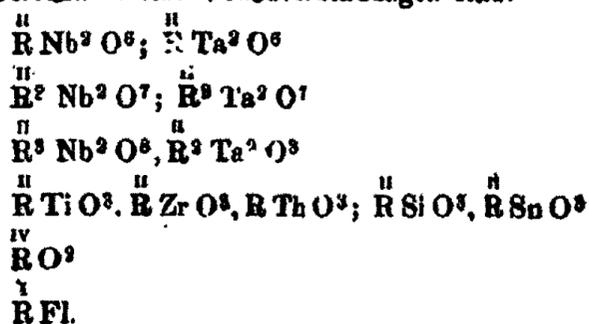


worin Th:Ti = 1:5.

Nicht so sicher sind wir über die Natur des Samarskites unterrichtet. Aus den letzten Analysen von Finkener und Stephens ersieht man, dass Nb, Zr, Th einerseits, U, Y, Fe andererseits die hauptsächlichsten Elemente sind. Aus den Eigenschaften der Niobsäure des Samarskites darf man schliessen, dass sie wenig oder keine Tantal säure enthalte; es bleibt also nur noch die nähere Bestimmung der Yttererden, welche indessen kaum einen Einfluss auf die Rechnung ausübt. Diese letztere führt ungeswungen zu



Die Zusammensetzung der Tantal- und Niobmineralien, bisher unrichtig oder unsicher fast in allen Fällen, ist jetzt ziemlich einfach und übersichtlich; sie erscheint nur deshalb verwickelter weil jedes einzelne Mineral aus mehreren Grundverbindungen in isomorpher Mischung besteht. Diese Grundverbindungen sind:



Bemerkenswerth ist die Analogie der vorkommenden Niobate (und Tantalate) mit den drei Arten phosphorsaurer Salze.

Die Formen der betreffenden Mineralien sind zweigliedrig, viergliedrig und regulär.

Zu den zweigliedrigen gehören:

1) Tantalit und Niobit (Columbit), welche gleiche Form haben*).

Beide sind isomorph nicht blos mit dem Wolfram (FeWO_4), sondern auch mit Ta_2O_5 , WO_3 und TiO_2 (Brookit).

2) Porykras (Euxenit) und Aeschynit.

Auch sie sind unter sich und im weiteren Sinne mit den vorigen isomorph.

Die zweigliedrigen Krystalle des Yttrotantalits halte ich für Tantalit.

3) Wöhlerit, dessen Formen eine unverkennbare geometrische Beziehung zu denen des Bronzits ($R Si O^3$) haben.

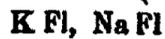
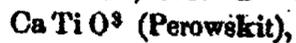
Im viergliedrigen System krystallisirt:

1) Tapiolit. Seine Form ist genau die der Bioxyde $Sn O^2$, $Ti O^2$ (Rutil), $Th O^2$, $Zr O^2$ und des Zirkons. Alle diese Körper sind aber heteromorph, denn Tapiolit ist chemisch = Tantalit, gleichwie Rutil = Brookit ist.

2) Fergusonit (Tyrit). Er ist isomorph mit Scheelit ($Ca W O^3$), Scheelbleierz ($Pb W O^3$) und Gelbbleierz ($Pb Mo O^3$).

Da nun der Tapiolit und die ihm isomorphen Körper zugleich die Form des Xenotims ($Y^3 P^2 O^3$) haben, der Fergusonit aber eine analoge Mischung hat, so darf man schliessen, dass Tapiolit und Fergusonit ebenfalls isomorph seien.

Endlich die reguläre Form des Pyrochlore erinnert daran, dass



gleichfalls regulär krystallisiren.

Die hier angedeuteten Beziehungen führen zu dem Schluss, dass die einzelnen Glieder unter sich und mit anderen Verbindungen durch Isomorphie und Heteromorphie verknüpft sind, und dass eine Trimorphie bei $R O^2$ und bei $R Nb^2 O^6$, eine Dimorphie bei $R Ti O^3$, $R Zr O^3$, $R Si O^3$, $R Sn O^3$ und bei $R W O^4$ stattfindet.

9. A. Franchimont und Th. Zincke: Ueber Nonylsäure aus dem Octylalkohol des Heracleum-Oels.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 15. Januar.)

In einer früheren Mittheilung (diese Berichte IV. S. 822) haben wir nachgewiesen, dass das ätherische Oel ausländischer Heracleumarten aus Essigsäure-Octyläther und Buttersäure-Hexyläther besteht. Der Hexylalkohol ist wahrscheinlich der normale, der Octylalkohol aber identisch mit dem früher von Zincke aus dem Oel der einheimischen Species dargestellten Alkohol. Diesen letzteren Alkohol haben wir nun in bekannter Weise durch Erhitzen des Jodids mit Cyankalium und Alkohol und Verseifen des entstandenen Cyanids mit alkoholischem Kali in eine Säure mit neun Kohlenstoffatomen übergeführt. Aus dem so erhaltenen Kalisalz wurde die Säure durch Schwefelsäure abgeschieden, durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Die Säure, für welche wir den Namen Nonylsäure wählen

bildete bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, ölige Flüssigkeit von schwachem Geruch, sie erstarrte in niedriger Temperatur zu einer blättrig krystallinischen Masse, welche bei $+10^{\circ}$ zu schmelzen begann. Die aus dem krystallisirten Barytsalz abgeschiedene und gut ausgepresste Säure schmolz dagegen bei $12-12,5^{\circ}$ und erstarrte wieder bei $+11,5^{\circ}$. Denselben Schmelz- und Erstarrungspunkt zeigte aber auch die nur durch Destillation gereinigte Säure, als sie nach dem Abkühlen scharf ausgepresst wurde. Der Siedepunkt der reinen Säure liegt unter 758,8 mm. Druck (auf 0° reducirt) bei $253-54^{\circ}$, wobei sich das Thermometer ganz im Dampf der siedenden Flüssigkeit befand, das spec. Gew. beträgt bei $17,5^{\circ}$ 0,9065. In Wasser ist die Säure sehr wenig löslich, mit Wasserdämpfen destillirt sie nur langsam über.

Der Methyläther, $C_9H_{17}O(CH_3)O$, bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei $17,5^{\circ}$ 0,8765 spec. Gew. hat und unter dem auf 0° reducirtem Druck von 756,83 mm. bei 213 bis 214° kocht (Thermometer ganz im Dampf).

Der Aethyläther, $C_9H_{17}O(C_2H_5)O$, siedet bei $227-228^{\circ}$ unter 756,92 mm. Druck (auf 0° reducirt und Thermometer ganz im Dampf). Sein spec. Gew. beträgt bei $17,5^{\circ}$ 0,8655.

Nonylsaures Kali, Natron und Ammoniak bilden kleine perlmutterglänzende, dünne Blättchen, das Kaliumsalz wird von heissem Alkohol zersetzt; das Ammoniumsalz verliert beim Erwärmen der wässrigen Lösung Ammoniak.

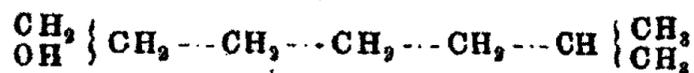
Nonylsaurer Baryt, $(C_9H_{17}O_2)_2Ba$, durch Sättigen der Säure mit Barytwasser bereitet, krystallisirt in dünnen, atlasglänzenden Blättchen; in Wasser und in Alkohol ist das Salz schwer löslich.

Nonylsaurer Kalk, $(C_9H_{17}O_2)_2Ca$, das dieser Formel entsprechende Salz erhält man durch Füllen einer Chlorcalciumlösung mit dem Ammoniaksalz der Säure. Es krystallisirt aus Alkohol in atlasglänzenden Blättchen. Ganz andere Salze erhält man, wenn die Säure in verdünntem Kalkwasser gelöst, der Ueberschuss des Kalks durch Kohlensäure entfernt und zur Krystallisation verdampft wird. Die erste Krystallisation enthielt im trocknen Zustande 50,55 Proc. Ca, die zweite 23,99 Proc., die dritte 12,79 Proc., die vierte 12,44 Proc. Alle Salze scheinen demnach Gemenge von basischen Salzen zu sein.

Ausser diesen Salzen haben wir noch das Kupfer, Cadmium, Zink und Bleisalz durch Füllen von Lösungen jener Metalle mit nonylsaurem Ammoniak und Umkrystallisiren der Niederschläge aus Alkohol dargestellt. Das Kupfersalz, $(C_9H_{17}O_2)_2Cu$, scheidet sich aus der alkoholischen Lösung beim Verdunsten in dunkelgrünen Tröpfchen aus, die hernach zu Warzen erstarren. Es schmilzt bei etwa 260° . In Alkohol ist es ziemlich leicht löslich. Das Cadmiumsalz stellt kleine, weisse, glänzende Blättchen dar, die bei 96° schmelzen; ein-

mal geschmolzen bleibt es lange flüssig und erstarrt endlich zu einer durchsichtigen, strahligen Masse. In Alkohol ist es schwerer löslich als das Kupfersalz. Das Zinksalz, $(C_9H_{17}O_2)_2Zn$ ist dem Cadmiumsalz sehr ähnlich, es schmilzt bei $131-132^\circ$, beim Erkalten erstarrt es wieder krystallinisch. In siedendem Alkohol ist es schwer löslich. Das Bleisalz, aus neutralem Bleimetall dargestellt, bildet nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol ein körniges, weisses Pulver. Es schmilzt bei $91-92^\circ$. Es enthält mehr Blei als die Formel des neutralen Salzes verlangt.

Die auf angegebene Weise dargestellte Säure muss natürlich dieselbe Constitution besitzen, wie der Octylalkohol, das Carboxyl muss den Platz des Hydroxyls einnehmen. Für den Octylalkohol hat der Eine von uns früher die Formel:



aufgestellt;*) gestützt auf die wahrscheinliche Identität des aus dem Alkohol dargestellten Kohlenwasserstoffs mit dem von Schorlemmer aus secundärem, Octylalkohol erhaltenen Kohlenwasserstoff, für welchen derselbe aus verschiedenen Gründen die obige Structurformel annahm.**) Schorlemmer hat aber jetzt seine Ansicht geändert und betrachtet den Kohlenwasserstoff als den normalen; auch wir schliessen uns, so weit es unsern Alkohol betrifft, dieser Ansicht an. Ist aber der Kohlenwasserstoff der normale, so muss auch der primäre Alkohol, aus welchem er dargestellt ist, der normale sein, und dasselbe gilt dann weiter für die aus dem Alkohol dargestellten Säuren mit acht und mit neun Kohlenstoffatomen. Diese Ansicht wird überdiess noch durch die physikalischen Eigenschaften der Verbindungen bestätigt.

Ob nun unsere als Nonylsäure bezeichnete Säure mit einer von den Pelargonsäuren identisch ist oder nicht, können wir noch nicht mit Bestimmtheit entscheiden. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist sie identisch mit der von verschiedenen Chemikern aus Rautenöl erhaltenen Säure, aber auch hier finden sich kleine Verschiedenheiten angegeben, die möglicherweise in einer abweichenden Structur ihren Grund haben. Da aber derartige Fragen nur dann mit Sicherheit entschieden werden können, wenn ein und derselbe Chemiker eine vergleichende Untersuchung der Körper vornimmt, so werden wir aus Rautenöl zu diesem Zwecke Säure darstellen und später über unsere Resultate Mittheilung machen.

*) Zincke, Ann. Ch. Pharm. 152. 17.

***) Ann. Ch. Pharm. 147. 214 u. 222.

10. H. Salkowski: Ueber das Triamidobenzol.

(Eingegangen am 15. Januar.)

Während für das Diamidobenzol oder Phenylendiamin in neuester Zeit von P. Griess nun auch die dritte von der Theorie angedeutete isomere Modification aufgefunden und seine Kenntniss so zu einem gewissen Abschluss gebracht ist, ist ein Triamidobenzol mit Sicherheit noch nicht bekannt.

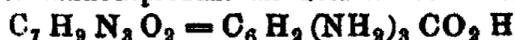
Nach den Untersuchungen von Lautemann, die später von Gauhe wiederholt und bestätigt sind, entsteht zwar sowohl bei Einwirkung von Jodphosphor als auch von Zinn und Salzsäure auf Pikrinsäure jodwasserstoffsäures resp. chlorwasserstoffsäures Triamidobenzol, indessen ist bekanntlich Heintzel bei Untersuchung derselben Produkte zu dem Resultat gekommen — und man kann demselben die grössere Wahrscheinlichkeit *a priori* nicht absprechen — dass bei den genannten Reaktionen nicht Salze des Triamidobenzols, sondern des Triamidophenols entstehen; und da der letzten Publikation Heintzel's*) bis jetzt keine Erwiderung von der anderen Seite gefolgt ist, so wird man sagen dürfen, dass die Bildung des Triamidobenzols auf diesem Wege mindestens zweifelhaft ist.

Es erschien mir daher von Interesse, eine sich mir zur Darstellung des Triamidobenzols bietende Gelegenheit zu benutzen, bei welcher jede Möglichkeit der Bildung eines Triamidophenols ausgeschlossen war.

Wie ich vor einiger Zeit mitgeteilt habe,**) geht die Chrysanissäure bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure in ein Diamidoderivat von der empirischen Formel



über. Da die Chrysanissäure selbst Dinitroamidbenzoesäure ist, so muss man ihr Reduktionsprodukt als Triamidbenzoesäure auffassen



und es war daher zu erwarten, dass die letztere sich beim Erhitzen analog der Anthranilsäure in Kohlensäure und Triamidobenzol zerlegen würde:



Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt und es ist mir so gelungen, eine Lücke in der Kenntniss der Triderivate des Benzols auszufüllen.

Unterwirft man die auf dem angegebenen Wege erhaltene Triamidbenzoesäure oder eines der Salze, die sie mit Basen bildet***),

*) Diese Berichte I. 111.

**) Diese Berichte IV. 228.

***) Es sei mir gestattet, hier die Formeln einiger Salze der Triamidbenzoesäure nachzutragen:

der trocknen Destillation, so destillirt eine dicke, dunkelrothe Flüssigkeit über, die beim Erkalten zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt und bei der Analyse Zahlen liefert, die auf ein etwas wasserhaltiges Triamidobenzol stimmen. Durch kurzes Erwärmen im Wasserstoffstrom auf 100° lässt es sich leicht wasserfrei erhalten.

Zur Darstellung wurde die freie bei 100° getrocknete Säure mit etwa dem zehnfachen Gewichte feinen Glaspulvers gemischt und aus kleinen Retorten von schwer schmelzbarem Glase destillirt. Die Ausbeute ist befriedigend, sie betrug bei zwei Versuchen im Kleinen trotz der unvermeidlichen Verluste 71 und 75 Proc. der theoretischen Menge. Man reinigt das Produkt durch Destillation.

Das Triamidobenzol, $C_6H_3(NH_2)_3$, bildet eine feste, dunkelrothe, strahlig-krystallinische Masse, die sich bei längerem Aufbewahren noch etwas dunkler färbt, im Uebrigen aber nicht verändert. Es schmilzt im Capillarröhrchen bei ungefähr $103 - 104^{\circ}$ und destillirt annähernd bei 300° unzersetzt über (zur genaueren Bestimmung des Siedepunktes reicht die mir augenblicklich zur Verfügung stehende Menge nicht hin), verflüchtigt sich aber schon bei 100° merklich unter Entwicklung eines schwachen, entfernt an Anilin erinnernden Geruchs. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und krystallisirt aus den beiden letzteren Lösungsmitteln, aber wie es scheint erst nach vollständigem Verdampfen derselben. Die wässrige Lösung reagirt, wenn concentrirt, alkalisch, giebt mit Eisenchlorid eine anfangs dunkelviolette, dann braune Fällung, mit Lösungen von unterchlorigsaurem Kalk oder Natron rothbraune, bald missfarbig werdende Niederschläge und reducirt neutrale oder ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte, schneller beim Erwärmen. Concentrirte Natronlauge scheidet aus derselben die freie Base in Form kleiner Tröpfchen ab, die sich bald in kleine schmale, rhombische und sechseckige Täfelchen verwandeln. Mit concentrirter Schwefelsäure und einer Spur

Das Kalksalz, erhalten durch Abesttigen der Säure mit kohlensaurem Kalk, ist wasserfrei und nach der Formel $[C_6H_3(NH_2)_3CO_2]_2Ca$ zusammengesetzt.

Das Zinksalz, auf entsprechende Art dargestellt, besitzt die Formel $[C_6H_3(NH_2)_3CO_2]_2Zn + 6H_2O$.

Deutlich krystallisirte Salze der Alkalien konnten nicht erhalten werden und ebensowenig wollte mir dies später beim Ammoniak wieder gelingen, wonach meine frühere Angabe zu berichtigen ist.

Von Verbindungen mit Säuren seien noch erwähnt:

Das schwefelsaure Salz, $C_6H_3(NH_2)_3CO_2H \cdot H_2SO_4 + H_2O$, wird mit dieser Zusammensetzung sowohl durch Auskrystallisiren der Lösung von Triamidobenzoessäure in verdünnter Schwefelsäure, als durch Fällen einer alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes mit Schwefelsäure erhalten.

Das salpetersaure Salz, durch direkte Vereinigung der Bestandtheile dargestellt, besitzt die Formel $C_6H_3(NH_2)_3 \cdot CO_2H \cdot 2HNO_3$.

Das salzsaure Salz enthält, bei 100° getrocknet, noch $\frac{1}{2}$ Vol. H_2O und ebenso krystallisirt seine Verbindung mit Zinnchlorür mit $3\frac{1}{2}$ Vol. H_2O , welche a. a. O. aus Versehen fortgelassen sind.

Salpetersäure giebt das Triamidobenzol nach einigen Minuten eine tiefblaue Lösung (dieselbe Reaktion zeigt auch die Triamidobenzoesäure); bei Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung.

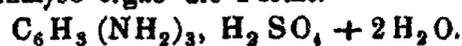
Mit Säuren verbindet sich das Triamidobenzol zu beständigen, schön krystallisirenden Salzen, welche nur 2 Aeq. Säure enthalten. Ich habe bisjetzt nur das salzsaure und schwefelsaure Salz dargestellt und analysirt.

Das salzsaure Triamidobenzol, aus seiner concentrirten Lösung durch rauchende Salzsäure gefällt, bildet hell silbergraue, feine Nadeln von der Zusammensetzung



Natronlauge scheidet daraus die Base in derselben Weise aus, wie aus der wässerigen Lösung. Ich hebe dies hervor, weil es auf demselben Wege nicht gelungen ist, aus dem Reduktionsprodukt der Pikrinsäure die freie Base zu isoliren.

Das schwefelsaure Triamidobenzol wurde durch Lösen von Triamidobenzol in verdünnter Schwefelsäure und Zusatz von viel Alkohol in grossen, fast farblosen (schwach bräunlichen) Krystallblättern erhalten. Die Analyse ergab die Formel



Die Theorie macht die Existenz dreier isomerer Modificationen des Triamidobenzols wahrscheinlich. Da mir ihre Auffindung nicht ohne Interesse zu sein schien, so habe ich auch in dieser Richtung Versuche unternommen.

Einen zweckmässigen Ausgangspunkt hierzu schien das Picramid zu bilden. Bekanntlich entsteht bei der Reduktion von Dinitranilin, wie A. W. Hofmann fand,^{*)} nicht Diamidoanilin (Triamidobenzol), sondern β Phenylendiamin neben Ammoniak. Falls sich das Picramid (Trinitranilin) gegen reducirende Agentien ebenso verhielt, war die Bildung von Triamidobenzol neben Ammoniak zu erwarten. Meine in dieser Richtung angestellten Versuche haben bis jetzt nur ergeben, dass bei der Reduktion des Picramids durch Zinn und Salzsäure in der That Ammoniak abgespalten wird, bezüglich der gleichzeitig entstehenden Base bin ich noch nicht in der Lage, etwas Näheres angeben zu können.

Ein anderer Weg schien sich in der Anwendung der Griessschen Reaktion auf das Picramid und der Reduktion des so vielleicht zu erhaltenden Trinitrobenzols darzubieten. Da sich jedoch, wie ich aus der letzten Nummer dieser Berichte ersehe, die HH. V. Meyer und O. Stüber mit der ersteren Reaktion beschäftigen, so habe ich von der Ausführung dieses Versuches vorläufig Abstand genommen.

Falls übrigens bei den beiden erwähnten Reaktionen aus dem

^{*)} Zeitschr. f. Chem. 1863. 365.

Pyramid dasselbe Resultat erhellen würde, so wäre damit bewiesen, dass es die in den mehrfach nitrirten Anilinen bereits enthaltene Amidogruppe ist, welche sich bei der Einwirkung reducirender Mittel abspaltet.

Königsberg, Universitäts-Laboratorium, den 14. Januar 1872.

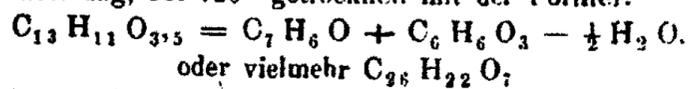
11 A. Baeyer: Ueber die Verbindungen der Aldehyde mit den Phenolen.

(Vorgetr. vom Verf. in der Sitzung vom 11. Decbr. 1871.)

Bei Gelegenheit des Studiums der Phenolfarbstoffe hatte ich die Bemerkung gemacht, dass Bittermandelöl sich ähnlich wie Phtalsäure beim Erhitzen mit Pyrogallussäure verbindet. Der Gedanke lag nahe, diese Reaction auch bei dem gewöhnlichen Aldehyd zu versuchen. Indessen es wurde kein günstiges Resultat erzielt. Beim Erhitzen von Aldehyd mit Pyrogallussäure im zugeschmolzenen Rohr tritt zwar eine Reaction ein, die gebildete braunrothe, glasige Masse löst sich aber nicht in Kali auf und zeigt keine Verwandtschaft mit den Phenolfarbstoffen. Setzt man jedoch zu dem Gemenge der beiden Substanzen etwas Salzsäure oder Schwefelsäure hinzu und erwärmt gelinde, so tritt eine rothe Färbung ein, die auf Zusatz von Alkalien in ein schönes Violet übergeht. Bei der weiteren Verfolgung dieses Vorganges hat sich nun herausgestellt, dass sich alle Aldehyde mit allen Phenolen zu Körpern vereinigen, die in die Gruppe der Phenolfarbstoffe gehören, wenn die geeigneten Bedingungen eingehalten werden. Da diese Reaction so allgemein ist, wie etwa die Salz- oder Aetherbildung, so ist das Verhalten der Phtalsäure und ähnlicher Säuren zu den Phenolen nur als ein Kapitel dieses umfassenderen Gebietes zu betrachten. Hiernach wächst aber die Zahl der dahin gehörigen Verbindungen so ausserordentlich, dass auch die nothdürftigste Untersuchung noch geraume Zeit in Anspruch nehmen wird. Das Folgende soll daher nur einen ungefähren Begriff von der Natur dieser Erscheinungen geben.

Bittermandelöl.

Bittermandelöl giebt beim Erhitzen mit Pyrogallussäure als Hauptprodukt eine farblose, harzige, aus der ätherischen Lösung krystallisirende Substanz, die durch Wasseraustritt gebildet ist, und deren Zusammensetzung, bei 120° getrocknet, mit der Formel:



übereinstimmt. Daneben bildet sich ein rothes Oxydationsprodukt.

welches Kattun ähnlich wie Galläin, aber blauer, färbt und durch Reductionsmittel in die farblose Substanz übergeführt werden kann. Beim Erhitzen auf 200° verliert dieser Körper Wasserstoff und giebt eine rothe, mit dunkelrother Farbe in Alkohol lösliche Substanz von der Zusammensetzung: $C_{13}H_8O_{3,5}$ oder $C_{26}H_{16}O_7$.

Mit Salzsäure und Alkohol und etwas Zink erwärmt, liefert die ursprüngliche Substanz kleine, farblose Krystalle, die nicht in Alkohol und Aether, aber in Aceton löslich sind, und aus diesem durch Wasser als weisses Krystallpulver gefällt werden. Die Analyse stimmt ungefähr mit der Zusammensetzung: $C_{13}H_{12}O_{3,5}$ oder $C_{26}H_{24}O_7$.

Gegen Resorcin verhält sich das Bittermandelöl ähnlich. Die Phenolverbindung bildet sich beim allmählichen Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu einem Gemisch von Phenol und Bittermandelöl. Die Masse verdickt sich dabei und giebt nach der Reinigung ein röthliches Harz, das sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe unter Bildung von einer in Wasser löslichen Substanz auflöst. Dieser Körper, welcher wahrscheinlich eine Sulfosäure ist, giebt mit Alkalien eine prachtvolle violette Färbung, die an das Verhalten des Phtaläins des Phenols erinnert.

Aldehyd.

Setzt man Aldehyd zu einem Gemisch von concentrirter Schwefelsäure und Phenol hinzu, so verdickt sich die Masse und giebt auf Zusatz von Wasser eine weisse, kittartige Substanz, die in Kali mit schön violetter Farbe löslich ist. In Salzsäure gelöstes Aldehydammoniak giebt mit Pyrogallussäure und concentrirter Salzsäure versetzt eine weisse Fällung, die aus einer schmierigen, in heissem Wasser leicht löslichen Substanz besteht. Beim Erwärmen von Aldehyd, Salzsäure und Pyrogallussäure bildet sich ein rother Körper. Chloral verhält sich ähnlich wie Aldehyd.

Furfurol.

Furfurol mit Resorcin oder Pyrogallussäure gemischt, giebt beim Benetzen mit einer Spur Salzsäure eine prachtvolle indigblaue Substanz, die sich mit grüner Farbe in Wasser löst und durch Salzsäure in blauen Flocken gefällt wird. Dies Verhalten erinnert an die Farbstoffe des Chlorophylls und macht es wahrscheinlich, dass diese zu derselben Gruppe gehören. Phenol verhält sich ähnlich.

Von den Aldehyden ist ferner noch die salicylige Säure ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit der sie gefärbte Verbindungen mit den Phenolen giebt. Auch die Brenztraubensäure verhält sich ähnlich wie Aldehyd.

Correspondenzen.

12. V. von Richter aus St. Petersburg, vom 8. 20. December.

In den Sitzungen der Chemischen Gesellschaft vom 4/16. November und 3/15. December kamen folgende Mittheilungen zum Vortrag: Hr. Menschutkin berichtete über seine Untersuchungen über die Imide und Amide, die er in der Absicht unternommen, die chemische Natur dieser beiden Körpergruppen genauer festzustellen. Bisher wurden Imide und Amide streng von einander geschieden; es ergibt sich aber aus diesen Untersuchungen, dass zwischen den Reactionen beider eine grosse Uebereinstimmung stattfindet. Imide sowohl als Amide geben mit Silber und Quecksilber Metallverbindungen; beide können durch Erdalkalien in Aminsäuren übergeführt werden. Die Untersuchung wurde hauptsächlich an dem Succinimid, dem Succinanil und dem Succinamid ausgeführt.

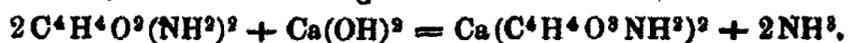
Das Succinimid schmilzt bei 126°C . und siedet bei $287\text{--}288^{\circ}\text{C}$. (uncorrigirt). Die Silberverbindung $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2\text{NAg}$ bildet sich ausschliesslich bei Einwirkung von ammoniakalischer Silberlösung auf eine alkoholische Lösung des Succinimid's. Die wasserhaltige Verbindung $2\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2\text{NAg} + \text{H}^2\text{O}$, welche von Gerhardt und Laurent irrthümlich für Succinaminsäure-Silber gehalten wurde, von Teuchert aber als ein Hydrat aufgefasst wird, bildet sich am besten (wie schon N. Bunge gezeigt) durch Einwirkung von Silberoxyd auf eine wässrige Lösung von Succinimid. Sie verliert ihr Wasser bei 100°C ., nicht aber über Schwefelsäure. Das Quecksilbersuccinimid $\text{Hg}(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2\text{N})^2$ durch Erwärmen von wässrigem Succinimid mit HgO erhalten, bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krystalle. Durch Quecksilberchlorid wird aus seiner wässrigen Lösung die Verbindung $(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2\text{N})\text{Hg} \cdot \text{HgCl}^2$ gefällt.

Aehnliche Metallverbindungen giebt das Succinamid. Frisch gefälltes Quecksilberoxyd löst sich beim Kochen leicht in einer wässrigen Lösung von Succinamid; beim Erkalten krystallisirt daraus die Verbindung $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2(\text{NH}^2)^2\text{HgO} + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$, welche bei 100° ihr Wasser verliert. Die Quecksilberverbindung des Phenylsuccinamids $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2(\text{C}^6\text{H}^5)\text{HN} \cdot \text{NH}^2$ ist äusserst schwer in Wasser löslich; sie wurde nicht analysirt.

Der bekannte Uebergang des Succinimid in Succinaminsäure findet nach Hrn. M. ebenfalls beim Kochen mit Kalkmilch statt. Das erhaltene Kalksalz ist sehr leicht in Wasser löslich und unkrystallinisch; mit der Zeit wird es unlöslich. Glatter ist der Uebergang beim Succinanil $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2 \cdot \text{N} \cdot \text{C}^6\text{H}^5$. Das Barytsalz der Succinanilsäure $\text{Ba}(\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{NO}^2)^2 + 3\text{H}^2\text{O}$ und das Kalksalz $\text{Ca}(\text{C}^{10}\text{H}^{10}\text{NO}^2)^2$ konnte nur durch doppelte Zersetzung erhalten werden, als ein weisser,

flockiger Niederschlag, der unter Wasser krystallinisch wird. Die Succinanilsäure $C^4H^4O^2 \begin{Bmatrix} NH \cdot C^6H^5 \\ OH \end{Bmatrix}$ aus dem Kalksalz durch Salzsäure gefällt krystallisirt aus kochendem Wasser und Alkohol in kleinen Nadeln; sie schmilzt bei $148,5^\circ C$. Bei höherem Erhitzen zerfällt sie in Succinimid und Wasser.

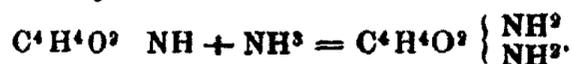
Wie das Succinimid kann auch das Succinamid in die Aminsäure übergeführt werden; es geschieht dies bei $\frac{1}{2}$ stündigem Kochen mit Kalkmilch, nach der Gleichung:



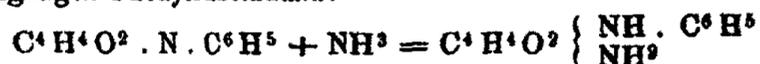
Zugleich bildet sich hierbei durch das anhaltende Kochen etwas Bernsteinsäure.

Das Phenylsuccinamid $C^4H^4O^2 \begin{Bmatrix} NH \cdot C^6H^5 \\ NH^2 \end{Bmatrix}$ giebt bei derselben Behandlung Succinanilsäure $C^4H^4O^2 \begin{Bmatrix} NH \cdot C^6H^5 \\ OH \end{Bmatrix}$; hierbei kann das Kochen mit Kalkmilch bis zur vollständigen Vertreibung des Ammoniaks fortgesetzt werden, ohne dass weitere Zersetzung zu befürchten wäre.

In den obigen Reactionen herrscht somit vollständiger Parallelismus zwischen dem Succinimid und dem Succinamid. Durch eine andere Reaction aber unterscheiden sie sich. Das Succinimid nämlich kann durch Fixirung von Ammoniak in Succinamid übergehen:

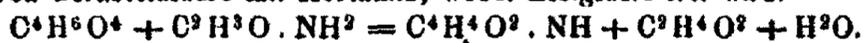


Dieser Uebergang findet bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak (95pCt. Alkohol) auf Succinimid schon bei gewöhnlicher Temperatur statt, schneller aber beim Erhitzen auf $100^\circ C$. Beim Erkalten krystallisirt das Succinamid aus. Zugleich entsteht hierbei Succinaminsäure Ammonium, wahrscheinlich bedingt durch den Wassergehalt des Alkohols. Aus dem Succinanil bildet sich unter denselben Bedingungen Phenylsuccinamin:



Das Phenylsuccinamin löst sich leicht in heissem Wasser, sehr schwer in Alkohol; krystallisirt in flachen Nadeln, die bei $181^\circ C$ schmelzen. Es zeigt alle Eigenschaften eines Amid's, indem es, wie oben gezeigt, eine Quecksilberverbindung giebt und beim Kochen mit Kalkmilch in Succinanilsäure übergeht. Wie das Succinimid und das Succinanil in die entsprechenden Amine und Aminsäuren übergehen, so regeneriren umgekehrt die Amine und Aminsäuren beim höheren Erhitzen die entsprechenden Imide, was durch die grössere Beständigkeit der Imide bedingt wird. Eine Verallgemeinerung letzterer Reac-

tionen zeigt sich in der Bildung des Succinimid's beim Destilliren von Bernsteinsäure mit Acetamid; wobei Essigsäure frei wird:



Indem Hr. Menschutkin die für die Succinamide beobachteten Reactionen verallgemeinert, stellt er folgende Definition für die Imide auf: „Imide sind solche Amidderivate, die durch Fixirung von H^2O in Aminsäuren und durch Fixirung von NH^3 in Amide übergehen.“ Zugleich hält es aber Hr. M. für möglich, dass dem Succinimid die verdoppelte Formel $(\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2)^2 \text{N}^2\text{H}^2$ (Disuccinamid) zukommen, wie das von d'Arcet, dem Entdecker des Succinimid's, angenommen wurde.

Die HHrn. Beilstein und Kuhlberg theilten Untersuchungen über einige Zimmtsäurederivate mit. Beim Nitriren der Zimmtsäure bilden sich zwei Nitrozimmtsäuren, die durch Krystallisation aus heissem Alkohol getrennt wurden. Die schwerer lösliche Nitrozimmtsäure krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 265° und giebt gut krystallisirte Salze; beim Oxydiren mit Chromsäuremischung geht sie in Paranitrobenzoësäure über. Die zweite Nitrozimmtsäure konnte nicht in ganz reinem Zustande erhalten werden. Bei der Oxydation giebt sie eine neue Nitrobenzoësäure — Metanitrobenzoësäure —; dieselbe ist in Wasser leicht löslich und schmilzt bei gegen 140° . Eine nähere Beschreibung dieser Säure wird in Kurzem gegeben werden.

Die Hydrozimmtsäure giebt beim Nitriren ebenfalls zwei Nitrosäuren, die durch heisses Wasser getrennt wurden. Die eine derselben krystallisirt in Blättchen und schmilzt bei $163,5^\circ\text{C}$. Die Paranitrozimmtsäure giebt durch Addition von unterchloriger Säure Nitrophenylchlormilchsäure $\text{C}^6\text{H}^4(\text{NO}^2) \cdot \text{C}^3\text{H}^4\text{ClO}^3$, die in Blättchen krystallisirend bei 165° schmilzt.

Hr. Lisenko hat den Wassertoffgehalt im Palladiumwasserstoff durch Reduction von Eisenoxydsalz bestimmt. Das angewandte Palladium hatte ein specif. Gewicht von 12,104. Dünne Blättchen desselben wurden in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser durch 2—4 Bunsen'sche Elemente mit Wasserstoff beladen, bis sich an der Oberfläche Bläschen zu zeigen begannen. Derartiges Palladiumwasserstoff wurde mit einer Lösung von reinem Schwefelsäure-Eisenoxyd gekocht, bis nicht mehr Reduction stattfand (gegen $1\frac{1}{2}$ Stunden) und das gebildete Eisenoxydul mit Chamäleonlösung titrirt. Zwei Versuche mit einem Blättchen von 0,2305 Gramm Gewicht erforderten beide Male 43,5 C. C. Chamäleonlösung, zwei Versuche mit einem Blättchen von 1,339 Grm. ergaben 250,8 C. C., resp. 253,3 C. C. der Lösung. 1 C. C. der Chamäleonlösung entsprach 0,001876 Gramm Eisen. Es ergibt sich hieraus der Procentgehalt des Palladiumwasserstoff's an Wasserstoff nach den beiden ersten Versuchen zu 0,632 — nach den beiden letz-

ten Versuchen zu 0,629 und 0,634 pCt. Oder ein Volum Palladium absorbirte 854,4 resp. 848,16 resp. 856,3 Volume Wasserstoff. Diese Resultate, die sich durch grosse Uebereinstimmung auszeichnen, sind etwas kleiner als die von Graham erhaltenen. Nach Graham absorhirt 1 Volum Palladium von 867,13 bis 982,14 Volume Wasserstoff. Hr. Lisenko lässt es vorläufig dahingestellt sein, ob diese Differenz bedingt wurde durch die grössere Dicke der Palladiumblättchen, oder durch deren Unreinheit, oder aber dadurch, dass durch Einwirkung von Eisenoxydsalz dem Palladium nicht aller Wasserstoff entzogen werden könne.

Hr. Gustavson hat die Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf vierfach Chlorkohlenstoff untersucht. Beim Erhitzen von 1 Molekül P^2O^5 mit 2–3 Mol. CCl^4 auf 200–210° C. während 48 Stunden verschwindet das Phosphorsäureanhydrid und bildet sich Phosgen, nach der Gleichung:



Es wurden hiebei 80 pCt. der theoretischen Phosgenmenge erhalten; ein Theil des Chlorkohlenstoff's bleibt immer unverändert. Bei Verminderung der Chlorkohlenstoffmenge auf dieselbe Menge P^2O^5 bildet sich immer weniger Phosgen, bis zuletzt nur Spuren davon erhalten werden. Die Umsetzung lässt sich alsdann durch die Gleichung:



ausdrücken. Nach dem Abdestilliren des Phosphoroxychlorid's hinterblieb hiebei eine dicke, durchsichtige Masse — ein Produkt der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf überschüssiges Phosphorsäureanhydrid.

Hr. Wroblewsky hat aus dem Metatoluidin das Metabromtoluol dargestellt; es siedet bei 182–183° C., sp. Gewicht = 1,401. Bei der Oxydation mit Chromsäuremischung giebt es keine Säure, sondern wird verharzt. Beim Bromiren giebt das Metabromtoluol ein flüssiges Dibromtoluol.

Hr. Lutschak hat verschiedene organische Salze auf ihre Verbindungsfähigkeit mit NH^3 untersucht, um den von Mendelejeff (siehe diese Berichte III, 422) nachgewiesenen Zusammenhang zwischen den Mengen von NH^3 und H^2O , die sich an Salze addiren können, näher zu verfolgen. Das Essigsäure-Zink $(C^2H^3O^2)^2 Zn + 3 H^2O$ giebt bei 100° 2 Moleküle Wasser ab. Ueber so getrocknetes Salz wurde trockenes Ammoniakgas geleitet und die Verbindung $(C^2H^3O^2)^2 Zn . NH^3 . H^2O$ erhalten; dieselbe wird durch Wasser unter Auscheidung von Zinkoxyd zersetzt. Aus Valeriansäure-Zink wurde die Verbindung $(C^5H^9O^2)^2 Zn . 2 NH^3$ erhalten. Das Milchsäure-Zink, welches mit 3 H^2O krystallisirt gab die Verbindung $(C^3H^5O^2)^2 Zn . 3 NH^3$.

Bei sehr raschem Ueberleiten von Ammoniak über das getrocknete Salz, wobei starke Erhitzung eintrat, wurde eine klebrige, durchscheinende Masse erhalten, die nur 2 Moleküle NH^3 enthielt. Bernsteinsäure-Zink addirte 3 NH^3 an. Phosphorsäure-Magnesium addirte nach dem Trocknen bei 100° kein Ammoniak an.

Nächste Sitzung: Montag, 22. Januar.



Sitzung vom 22. Januar 1872.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden gewählt:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

Ad. Aulich,
R. Benedict,
J. Janke,
O. Mylius, } Berlin;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Giov. Barbaglia, Professor, Bonn,
J. Battershall, Tübingen,
H. Böttinger, Dr. phil., München,
Fr. Carl, Assistent, München,
G. Christel, Apotheker, Lippstadt,
C. Finckh, Dr. phil., Biberach,
Alb. Fitz, Dr. phil., Carlsruhe,
H. Flemming, Dr. phil., Kalk bei Deutz,
C. Gaebtgens, Dr. phil., München,
Fr. Henneberg, Chemiker, München,
A. Hilger, Docent. Würzburg,
R. Kemper, Dr. phil., Kissendorf bei Osnabrück,
A. Kuhlberg, Magister, Petersburg,
H. Lubber, Lehramtsandidat, München,
Th. Macalpine, Tübingen,
J. Mayrhofer, München,
W. Morgan, stud. chem., Giessen,
Milton Moss, München,
Rob. Neuhoff, Dr. phil., Elberfeld,
W. Ramsay, Tübingen,
C. A. Richter, Apotheker. Osterode,
Peter Römer, Tübingen,
Rundspaden, Dr. phil., Osnabrück,
Salkowsky, Dr. phil., Heidelberg,
H. J. Soederlindb, München,

Max Southworth, Tübingen,
 Fr. Vorster, Kalk bei Deutz,
 Adolph Wöltz, Dr. phil., Duisburg,
 E. Wroblevsky, Dr. phil., Petersburg.

Auf eine Anfrage des Hrn. Liebermann, betreffend den angekündigten Nekrolog auf Adolf Strecker theilt Hr. Wichelhaus mit, dass das Schriftstück gedruckt sei. die Ausgabe desselben aber bis zur Fertigstellung der Photographien verschoben bleibe, welche nach Beschluss des Vorstandes demselben beigegeben werden sollen.

Der Präsident legt Briefe der HH. Rochleder, Carius und Fittig vor, in welchen dieselben die Wahl zu auswärtigen Vorstandsmitgliedern der Gesellschaft dankend annehmen.

Mittheilungen.

13. K. Vierordt: Zur quantitativen Spectralanalyse.

(Eingegangen am 4. Januar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Nach meinen, der Gesellschaft im vorigen Jahre gemachten Mittheilungen besteht ein gesetzliches Abhängigkeitsverhältniss der Stärke der Absorption der Spectralfarben von der Concentration der Lichtabsorbirenden, gefärbten Lösungen. Dieses Abhängigkeitsverhältniss findet seinen einfachsten und allgemeinsten Ausdruck, indem man aus den, nach dem Durchgang durch das absorbirende Medium übrig bleibenden Lichtstärken, die sog. Exstinctionscoefficienten berechnet, nach dem von Bunsen (in dessen photochemischen Untersuchungen an Gasen) gegebenem Vorgang. Die Messung der Intensität J nach Durchstrahlung einer, 1 Centimeter dicken Flüssigkeitsschicht, giebt den Exstinctionscoefficienten, wenn man den Logarithmus von J entgegengesetzt nimmt.

Meine anfänglichen Messungen ergaben für mehrere Farbstoffe oder sonstige gefärbte Lösungen, dass die Concentrationen C zu den Exstinctionscoefficienten E in einem sehr einfachen Verhältniss stehen; für eine bestimmte Spectralregion nämlich bleibt das Verhältniss bei verschiedenen concentrirten Lösungen derselben Substanz constant. Bezeichnen wir dieses Verhältniss als Absorptionscoefficient (A), so ist $A \cdot E$ der Ausdruck für die gesuchte Concentration.

Weitere Erfahrungen zeigten mir indessen, dass die Exstinctionscoefficienten nicht in allen Fällen den Concentrationen einfach proportional sind; für gewisse lichtarme Spectralregionen besteht z. B. der Exstinctionscoefficient innerhalb einer sehr grossen Breite der Concentrationen aus zwei Werthen: einem constanten und einem der Con-

centration einfach proportionalen Werth. Meine Beobachtungen werden am Spectrum der Petroleumflamme angestellt, welches im Violett sehr lichtarm ist und deshalb in diesem Bezirk Schwierigkeiten bietet, die unter Anwendung des Sonnenlichtes wegfallen würden.

Die Lichtabsorbirenden, gefärbten Lösungen, die ich bis jetzt untersuchte, gehören zwei Gruppen an. Bei den einen steigt die Absorption allmählig von einem Ende des Spectrums zum andern; dieses ist z. B. der Fall beim sauren und neutralen chromsauren Kali. Die Absorption wird mit zunehmender Brechbarkeit immer grösser; in den rothen und orangefarbenen Bezirken des Spectrums ist sie höchst gering. Füllt man ein Glas zur Hälfte mit einer solchen Lösung und bringt dasselbe so vor den Spectralapparat, dass die untere Hälfte der Eintrittspalte durch die Lösung bedeckt ist, so erscheint sogar das der Lösung entsprechende Spectrum im rothen und orangefarbenen Bezirk heller als das reine Spectrum der Lichtquelle. Diese auf den ersten Anblick überraschende Erscheinung erklärt sich einfach aus den stärkeren Intensitätsverlusten, welche das Licht beim Uebergang von Glas in Luft und von dieser wieder in Glas erleidet, während die Schwächung geringer ist beim Uebergang von Glas in Wasser und von letzterem wieder in Glas.

Bei der zweiten Klasse von Flüssigkeiten findet ein solches stetiges Wachsen der Absorption gegen das eine Ende des Spectrums nicht statt; die Spectren dieser Flüssigkeiten zeigen an bestimmten Stellen stärkere Absorption, als in den benachbarten Regionen grösserer und geringerer Brechbarkeit; erreicht die Absorption eine gewisse Stärke, so bekommt man die bekannte Erscheinung der Absorptionsbänder, deren photometrischer Werth — bis herab auf ein gewisses Lichtminimum — sich nach meinem Messungsverfahren leicht bestimmen lässt. Diesen Flüssigkeiten kommt die Eigenschaft der anomalen Dispersion zu, deren Stärke wiederum in einem Zusammenhang mit der Stärke der Lichtabsorption steht.

Eine siebenprocentige Lösung von Chromalaun — um mich vorläufig auf ein einziges Beispiel zu beschränken — zeigt bei einer 1 Centimeter dicken Schicht ein nicht genau begrenztes, schwaches Absorptionsband von der Spectralstelle $C\ 65\ D^*)$ bis etwa $D\ 72\ E$. Das Absorptionsminimum fällt in das äusserste Roth; von hier an nimmt die Absorption zu, um ihr Maximum zu erreichen zwischen $D\ 11\ E$ — $D\ 50\ E$. Zwischen $D\ 50\ E$ bis F werden die Lichtverluste successiv geringer; das zweite Absorptionsminimum fällt in die Region F — $F\ 21\ G$, von wo an die relativen Lichtverluste, gegen das violette Ende des Spectrums hin, wieder zunehmen. In einer An-

*) D. h. die linke Grenze des Absorptionsbandes steht um 65. Raumtheile von der Fraunhofer'schen Linie C ab, wenn der ganze Raum von C — $D = 100$ gesetzt wird.

zahl von Bezirken, z. B. $D 50 E - E 63 F$ verhalten sich die Exstinctionscoefficienten einfach proportional den Concentrationen der Lösung; im äussersten Blau und im Violett konnte ich wegen der geringen Lichtstärken eine solche Proportionalität nicht in aller Strenge bestätigen.

Als Beispiel mag die Region $D 50 E - D 87 E$ dienen.

Die Columnne a der Tabelle giebt in Grammwerthen die in 1 CC. der Lösung enthaltene Salzmenge an; die Columnne b die am Spectral-Apparat unmittelbar gemessene Intensität, welche das Licht nach dem Durchgang durch eine 1 Centim. dicke Schicht der Lösung noch hat, wobei die ursprüngliche Lichtstärke = 1 gesetzt wird. Die Columnne c enthält die Exstinctionscoefficienten, d. h. die negativen Logarithmen der Werthe von b . Die Columnne d giebt den Absorptionscoefficienten, d. h. die Werthe von a dividirt durch die zugehörigen $c =$ Werthe. Findet eine einfache Proportionalität statt zwischen Concentration und Exstinctionscoefficient (d. h. der Stärke der Lichtabsorption), so müssen die $d =$ Werthe gleich sein für sämtliche Concentrationen.

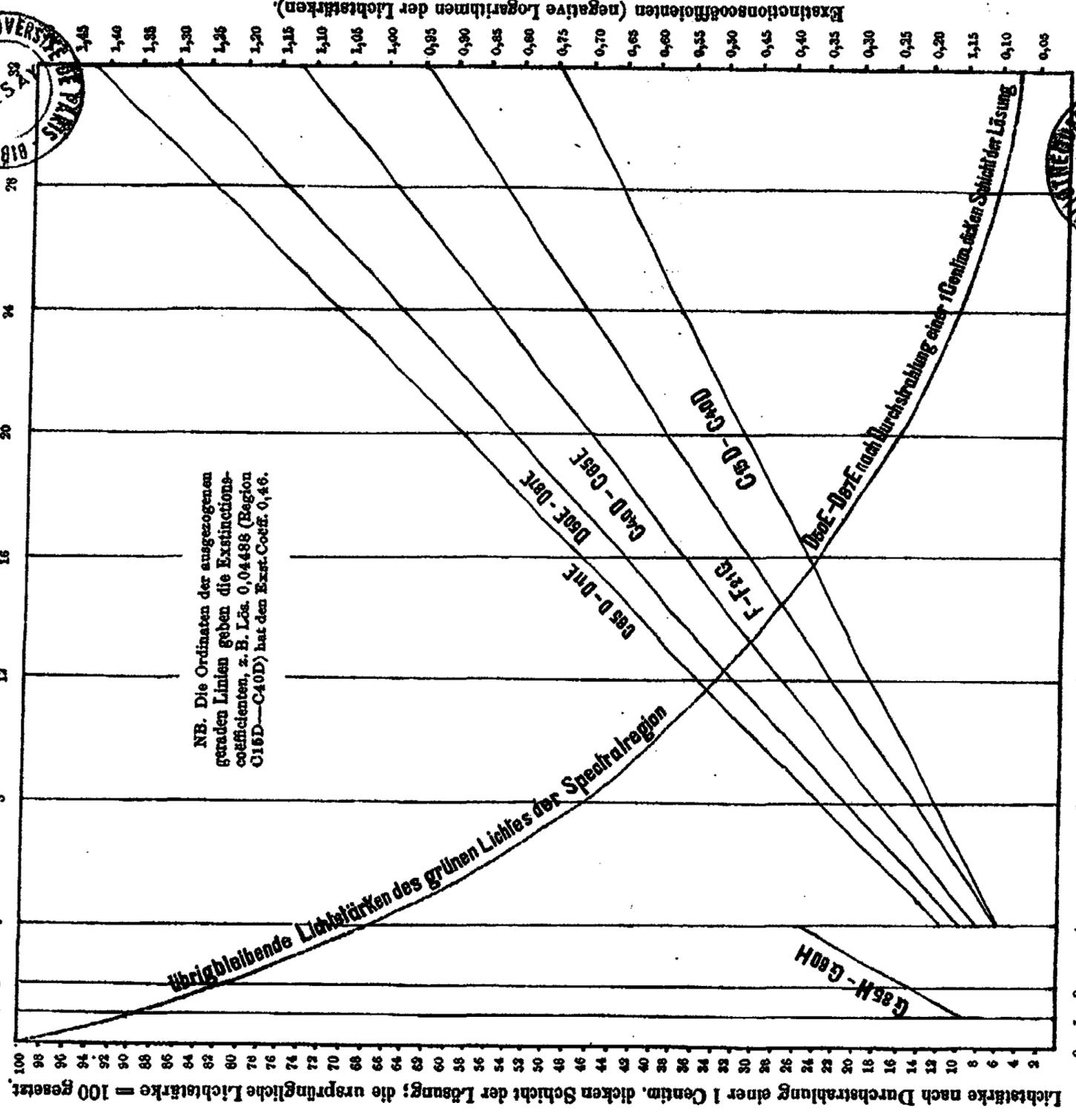
a Gehalt der Lösung.	b Licht- stärke.	c Exstinctions- coefficient.	d Absorptions- coefficient.
1) 0,07176	0,050	1,30103	0,05515
2) 0,03538	0,228	0,6420	0,05588
3) 0,01794	0,463	0,3344	0,05364
4) 0,00897	0,68	0,1675	0,05354
Mittel:			0,05457

Berechnen wir aus dem Absorptionscoefficienten A (den Mittelwerth zu Grunde gelegt) und aus dem beobachteten Exstinctionscoefficienten (E) die Concentrationen C , nach der Formel $C = A \cdot E$, so ergibt sich

	Berechneter Gehalt der Lösung.
1)	0,07099,
2)	0,03503,
3)	0,01824,
4)	0,00914.



Lichtabsorption der Lösungen des Chromalauns (SO₄)₂O · K + 12H₂O.



NB. Die Ordinaten der ausgezogenen geraden Linien geben die Exstinctionskoeffizienten, z. B. Lös. 0,04488 (Region G16D—C40D) hat den Exst.-Coeff. 0,46.

(0—32 Verhältniszahlen der Concentrationen.)
Concentrationen in absoluten Werten, d. h. Gramme des Salzes in 1 CC. Lösung.



Concentrationen.

NB. In diesen niedersten Concentrationen ist kaum noch eine Spur von Farbe des durch eine Schicht von 1 Centim. durchgelassenen Lichtes wahrnehmbar.

Nach meiner Erfahrung bietet jede gefärbte Lösung in ihrem Absorptionsspectrum Regionen, in welchen die Concentration nur einen geringen, resp. fast verschwindend kleinen Einfluss auf die Lichtabsorption ausübt; die betreffenden Exstinctionscoefficienten haben dann sehr kleine Werthe. Andererseits giebt es aber Regionen, in welchen die Lichtabsorption enorm zunimmt mit der Concentration, also Regionen mit grossen Exstinctionscoefficienten. Diese, in hohem Grad sensibelen Regionen sind es, aus deren spectroscopisch gemessenen photometrischen Werthen der Gehalt der Lösung, wenn das Verhältniss $\frac{C}{E}$ durch vorherige Versuche ein für allemal festgestellt ist, sich mit grosser Genauigkeit berechnen lässt.

Die nachstehende graphische Darstellung (siehe Tafel I.) soll die Absorptionsverhältnisse der Lösungen des Chromalauns in 6 Spectralbezirken zur leichten und schnellen Uebersicht bringen. Die Abscissenwerthe entsprechen den Concentrationen, welche doppelt angegeben sind: in Verhältnisszahlen und in absoluten Werthen. Die Zahlen der Verticalcolumnne links geben die, nach Durchstrahlung einer 1 Centim. dicken Schicht der Lösung übrig bleibende Lichtmenge, die ursprüngliche Lichtstärke = 100 gesetzt.

Die Zahlen der Verticalcolumnne rechts geben die Exstinctionscoefficienten. Man sieht sogleich, dass in den Regionen *C 15 D* bis *C 65 D* — ferner *F* bis *F 21 G* — *C 40 D* bis *C 65 D* — ferner *D 50 E* — *D 87 E* und *B 65 D* — *D 11 E* die Exstinctionscoefficienten den Concentrationen proportional wachsen, oder doch so nahezu proportional, dass die kleinen Abweichungen nicht in Betracht kommen. In der sehr lichtarmen Region *G 35 H* — *G 60 H*, die wegen der geringen Lichtmengen bei auch nur gering concentrirten Lösungen der Messung Schwierigkeiten bietet, findet eine solche einfache Proportionalität nicht statt, indem die Exstinctionscoefficienten mit zunehmender Concentration etwas langsamer wachsen.*)

Die punktirte Curve giebt für die Region *D 50 E* — *D 87 E* die Lichtstärken an, welche übrig bleiben nach der Durchstrahlung einer 1 Centim. dicken Schicht der Lösung von 0 bis 7,178 ‰ Gehalt. Tafeln der Art sind geeignet, die Concentration der Lösung nach beobachteter Lichtabsorption unmittelbar, ohne Rechnung, zu bestimmen. Die logarithmische Natur der Funktion, welche das Abhängigkeitsverhältniss der Absorption von der Concentration ausdrückt, bedingt es, dass die Curve der Lichtstärkewerthe von der stärksten Concen-

*) Die Anwendung des Sonnenlichtes zur Untersuchung dieses Spectrums wird seiner Zeit entscheiden, ob diese Ausnahme nicht etwa blos scheinbar, d. h. aus den unzureichenden Lichtmengen des Violetts zu erklären ist.

tration gegen die Concentration 0 anfangs langsam und später immer rascher ansteigt.

Tübingen, 2. Januar 1872.

14. A. Popoff: Die Oxydation der Ketone, ein Mittel zur Bestimmung der Constitution der Säuren und der Alkohole.

(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn; eingegangen am 20. Jan., verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Meine Untersuchungen über die Oxydation der Ketone und die Resultate, zu welchen Kolbe, Wurtz, Erlenmeyer, Wanklyn, Buttlerow und ich selbst bei der Oxydation secundärer und tertiärer Alkohole gelangt waren, hatten mich zur Erkenntnis einiger allgemeinen Gesetzmässigkeiten über die Oxydation der Ketone geführt, die ich schon vor längerer Zeit in einer russischen Abhandlung*) zusammengestellt habe. An einzelne dieser Gesetzmässigkeiten muss ich zunächst erinnern. Wenn Ketone gewählt werden, bei welchen das eine der mit dem Carbonyl verbundenen Alkoholradikale (R der folgenden allgemeinen Formeln) Phenyl oder Methyl, oder in manchen Fällen auch Aethyl ist:

- 1) $\text{CH}_3 \text{---} (\text{CH}_2)_n \text{---} \text{CO} \text{---} \text{R}$
- 2) $\text{---} \text{CH}_2 \text{---} (\text{CH}_2)_n \text{---} \text{CO} \text{---} \text{R}$
- 3) $\text{---} \text{CH} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{R}$
- 4) $\text{---} \text{C} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{R}$

so bleibt bei der Oxydation das Carbonyl stets mit diesem Alkoholradikal R verbunden, während das andere Alkoholradikal oxydirt wird. Ist dieses andere das Radikal eines normalen Alkohols, so wird daraus eine normale Säure gebildet; aus einem Iso-Alkoholradikal entsteht eine Isosäure; ein secundäres Alkoholradikal erzeugt ein Aceton; ein tertiäres erleidet Spaltung.

Die Ketone können nun aus den fetten Säuren dargestellt werden; entweder durch Destillation eines geeignet gewählten Salzgemenges, oder dadurch, dass man die Säurechloride mit der Zinkverbindung eines Alkoholradikals behandelt. Dabei liefert die Säure das für das Keton nöthige Carbonyl. Wird das Keton dann der Oxydation unterworfen, so bleibt das Carbonyl mit dem Alkoholradikal R vereinigt und das aus der Säure herrührende Alkoholradikal wird nach den Gesetzen der Oxydation der Ketone, resp. der Alkoholradikale, oxydirt. Die Darstellung und Oxydation eines geeignet gewählten Ketons giebt also ein Mittel an die Hand, von einer Säure zunächst den oxy-

*) Ueber die Oxydation der Ketone mit einem Carbonyl. Kasan, 1869.

dirten Kohlenstoff abzuspalten und dann das mit diesem Carbonyl verbundene Alkoholradikal so zu oxydiren, dass aus den entstehenden Produkten seine Constitution erschlossen werden kann. Da endlich die fetten Säuren aus entsprechenden Alkoholen erhalten werden können, so lässt sich in dieser Weise auch die Constitution der Alkohole ermitteln, welche zur Darstellung derjenigen Säuren dienen, deren Constitution durch Oxydation ihrer Ketone festgestellt wurde.

Um die Anwendbarkeit dieser Methode durch den Versuch zu prüfen, habe ich zunächst das Phenylketon der aus Gährungs-Amylalkohol dargestellten Valeriansäure in Arbeit genommen.

Der verwandte Amylalkohol, vom Siedepunkt 130° — $131,5^{\circ}$, zeigte in einer 25 Cm. langen Röhre das Drehungsvermögen: $\alpha = -2,4^{\circ}$. Die daraus dargestellte Valeriansäure ging zum grössten Theil bei 174° — 176° über. Dieser Theil zeigte in einer 25 Cm. langen Röhre das Drehungsvermögen: $\alpha = +4,4^{\circ}$. Man sieht daraus, dass die Versuche, über welche ich berichten will, mit einer Valeriansäure angestellt wurden, die zum grössten Theil aus der inactiven, zum geringeren Theil aus der activen Modification bestand. Auf die Reindarstellung der einen oder der anderen Modification der Valeriansäure habe ich bei diesen ersten Versuchen Verzicht leisten zu können geglaubt.

Das Kalksalz dieser Valeriansäure wurde mit der äquivalenten Menge von basischen Kalk innig gemischt und in kleinen Quantitäten der Destillation unterworfen. Bei der Rectification dieses Produktes ging der grösste Theil bei 224° — 228° , eine geringe Menge bei 228° — 233° über. Der bei weiterer Rectification bei 225° — 226° überdestillirende Antheil gab bei der Analyse Zahlen, welche sehr nahe mit der Zusammensetzung des Butyl-Phenylketons übereinstimmen. Ein etwas höher siedender Antheil ($231,5^{\circ}$ — 232°) zeigte sich weit reicher an Kohlenstoff und ärmer an Wasserstoff; er enthielt offenbar Benzophenon. Dabei will ich bemerken, dass der Siedepunkt des Isobutyl-Phenylketons sich mit einiger Wahrscheinlichkeit zu $225,5^{\circ}$ berechnet.

Da die Analyse für den bei 225° — 226° überdestillirten Antheil die Zusammensetzung des Butyl-Phenyl-Ketons ergeben hatte, so wurde dieses Produkt, von dessen sonstigen Eigenschaften ich hier nicht reden will, in bekannter Weise der Oxydation unterworfen. Die Details zweier Oxydationsversuche, zu welchen einmal etwas über 6 Gr., das andermal 7 Gr. Keton verwandt wurden, will ich hier nicht mittheilen. Die Resultate sind kurz folgende:

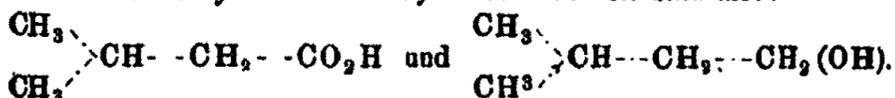
Benzoëssäure konnte mit Leichtigkeit nachgewiesen und identificirt werden. Der Schmelzpunkt der sublimirten Säure wurde zu $121,5^{\circ}$ gefunden, ein Silbersalz gab 47,22 pCt. Silber (berechnet 47,16).

Isobuttersäure ist mit völliger Sicherheit nachgewiesen worden.

Das Kalksalz wurde in der so charakteristischen Form der feinen, durchsichtigen, leicht verwitterbaren Nadeln erhalten. Eine Wasserbestimmung ergab 29,28 pCt., während der isobuttersaure Kalk 29,6 pCt. Wasser enthält. Da das Kalksalz der normalen Buttersäure beim Erwärmen der concentrirten Lösung in glänzenden Blättchen ausfällt, so wurde auch dieser Versuch angestellt, aber beim Erhitzen nicht einmal eine Trübung beobachtet. Das Silbersalz wurde in den für die Isobuttersäure charakteristischen dünnen, rechtwinkligen Blättchen erhalten. Die Analyse gab einmal 55,71, ein andres Mal 55,55 pCt. Silber; bei der Verbrennung wurden 24,55 pCt. Kohlenstoff und 3,29 pCt. Wasserstoff gefunden; die Theorie verlangt für $C_4H_7AgO_2$: 55,38 Ag, 24,61 C und 3,58 H.

Ausser Benzoesäure und Isobuttersäure war, wengleich in weit geringerer Menge, auch Essigsäure gebildet worden. Aus einer Kalksalz-Mutterlauge wurden durch fractionirtes Fällen zwei Silbersalze gewonnen, von welchen das eine 60,48, das andere 60,75 pCt. Silber enthielt. Ein anderes aus einem sehr löslichen Kalksalz dargestelltes Silbersalz gab 63,07 pCt. Silber. Das essigsäure Silber enthält 64,67 pCt.

Aus diesen Resultaten können folgende Schlüsse gezogen werden. Die Bildung der Benzoesäure beweist, dass auch das Butyl-Phenylketon den sonst gemachten Erfahrungen gemäss oxydirt wird; also so, dass das Carbonyl mit dem Phenyl verbunden bleibt. Dann lehrt die Bildung der Isobuttersäure, dass in dem angewandten Keton und folglich auch in der Valeriansäure und dem Amylalkohol, die zu seiner Bereitung gedient hatten, Isobutyl enthalten war. Da aber die verarbeitete Valeriansäure zum bei Weitem grössten Theil aus inactiver Säure bestand, und da viel Isobuttersäure gebildet worden war, so muss weiter geschlossen werden, dass die inactive Valeriansäure und der inactive Amylalkohol Isobutyl enthalten. Sie sind also:



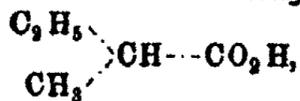
Dies Resultat ist nun freilich nicht neu, insofern die Constitution des Gährungs-Amylalkohols und der daraus entstehenden Valeriansäure schon durch die Versuche von Erlenmeyer^{*)}, Frankland und Duppa^{**}) und Buttlerow^{***}) mit ziemlicher Sicherheit festgestellt war. Aber meine Versuche fügen den seitherigen Beweismitteln ein weiteres hinzu und sie zeigen jedenfalls die Anwendbarkeit der Methode der Oxydation der Ketone zur Ermittlung der Constitution der Säuren und Alkohole.

^{*)} Ann. Chem. Pharm. Suppl. V. 388.

^{**}) Ibid. CXLV. 78.

^{***}) Diese Berichte III. 95.

Ob die Essigsäure, deren Bildung ich beobachtet habe, ihre Entstehung einer secundären und unregelmässig verlaufenden Oxydation desselben Ketons verdankt, ob sie aus Verunreinigungen entstand, die durch die Art der Darstellung dem Keton beigemischt waren; oder ob sie vielleicht das regelmässige Oxydationsprodukt desjenigen Ketons ist, welches aus der in der verarbeiteten Säure enthaltenen, activen Valeriansäure entstanden war, wage ich vorläufig nicht zu entscheiden. Wenn die active Valeriansäure vielleicht Aethyl-Methyl-Essigsäure ist,



so muss sie allerdings bei der Oxydation ihres Ketons Essigsäure liefern.

Um diese Fragen endgültig zu entscheiden, will ich jetzt einerseits inactive Valeriansäure in völlig reinem Zustande und andererseits möglichst active Valeriansäure darstellen. Ich werde aus beiden Säuren statt der Phenyl-Ketone die Aethyl-Ketone bereiten, bei deren Oxydation das Aethyl keine Essigsäure liefern kann, welche die Beurtheilung der Resultate stören könnte. Ich werde endlich die Ketone auf synthetischem Weg darstellen, um für die Reinheit der Produkte die grösstmögliche Garantie zu haben. Hr. Prof. Erlenmeyer wird, obgleich er eine Untersuchung der verschiedenen Valeriansäuren angekündigt hat, wohl nichts dagegen einwenden, wenn ich diese neue Reaction auf diese Säuren anwende.

15. Heinr. Rose: Vorläufige Mittheilung über Amidobenzolsulfosäure.

(Eingegangen am 22. Jan.; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Beschäftigt mit dem Studium auf verschiedenen Wegen dargestellter Amidobenzolsulfosäuren, sehe ich mich durch eine in No. 18 des vierten Jahrganges dieser Berichte enthaltene Mittheilung, deren zu Folge Hr. O. Müller in Zürich sich mit einem naheliegenden Thema beschäftigt, zu einer kurzen Notiz veranlasst, welcher ich bald ausführlichere Mittheilung folgen lassen werde.

Die aus dem Nitrobenzol durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure erzielte Nitrobenzolsulfosäure, deren Baryumsalz Schmitt*) analysirte, über welche ich eingehendere Mittheilungen gemacht habe**), giebt eine von Schmitt bereits untersuchte Amidobenzolsulfosäure. Verdünnte Lösungen dieser Säure färben Fichten-

*) Ann. Chem. Pharm. CXX, 163.

**) Zeitschr. f. Chem. 1871, 284.

holz sofort intensiv gelb (wie dies auch Lösungen von salzsaurem Anilin thun); die Salze dieser Säure theilen diese Eigenschaft nicht. Eine sehr eigenthümliche Reaction wird bewirkt durch den oxydirenden Einfluss von Kupferchlorid unter gewissen Umständen. Kupferchlorid allein wirkt auf die wässrige Lösung der Säure nicht ein, fügt man aber unter gleichzeitigem Aufkochen Chlorammonium und ein wenig Ammoniak hinzu, so tritt sofort eine tiefrothe Färbung der Flüssigkeit ein. Befreit man die wässrige Lösung durch Schwefelwasserstoff vom Kupfer, so wird die färbende Substanz reducirt, die Lösung erscheint nur schwach bräunlich gefärbt. Schnell jedoch oxydirt sie sich wieder bei der Berührung mit atmosphärischer Luft; an der Oberfläche zeigt sich zunehmend die tiefrothe Färbung, welche völlig beim Schütteln mit Luft oder beim Verjagen des Schwefelwasserstoffs auf dem Wasserbade zurückkehrt. Auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, erhält man neben Chlorammonium den Farbstoff; bei genügendem Zusatz von Kupferchlorid findet sich keine Spur der angewandten Amidobenzolsulfosäure mehr vor. Der Farbstoff ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und färbt diese Flüssigkeiten auch bei bedeutender Verdünnung intensiv roth; in Aether und Benzol ist er vollkommen unlöslich. Zinnchlorür zerstört ihn beim Erwärmen, ebenso concentrirte Salpetersäure; concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit brauner Farbe auf, beim Verdünnen der Lösung mit Wasser tritt jedoch unverändert die rothe Färbung ein.

Durch Nitriren der Benzolsulfosäure mittelst rauchender Salpetersäure erhielt ich eine von der oben erwähnten Nitrobenzolsulfosäure verschiedene Säure, aus dieser eine Amidosäure, von welcher ich noch nicht angeben kann, ob sie mit der Schmitt'schen identisch ist, die jedoch ebenfalls die beschriebene Reaction mit Kupferchlorid giebt.

Carlsruhe, Januar 1872, Laboratorium des Polytechnicums.

16. Hugo Schiff: Weiteres über das künstliche Coniin.

(Mitgetheilt von Hrn. Oppenheim.)

Etwa $\frac{1}{2}$ Kilo Butyraldehyd war während der Sommermonate mit weingeistigem Ammoniak der Sonnenhitze ausgesetzt worden. Bei der Verarbeitung der gebildeten Butyraldine erwies sich die im vorigen Jahre angewandte Trennung mittelst Platinchlorids nicht als praktisch. Man entfernte zunächst Weingeist, Ammoniak und nicht angegriffenen Butyraldehyd durch Destillation, erhitzte dann den braunen, syrupösen Rückstand einen Tag lang auf 130—150° und trennte dann die flüchtigen Antheile durch Destillation im Wasserdampfströme. Der harzige Rückstand wurde im verschlossenen Gefäss auf's Neue gegen 200° erhitzt und wieder mit Wasserdampf destillirt. Im öligen Destillat

trennte man die basischen Antheile von den reichlich vorhandenen Kohlenwasserstoffen durch Salzsäure, fällte durch Kali und trennte dann durch öftere fraktionirte Destillation in Wasserstoffatmosphäre. So erhielt man allmählig eine zwischen 166 und 170° constant siedende Portion, Zwischenprodukte von 175 bis 195° und auf's Neue constant siedende Antheile zwischen 205 und 215°.

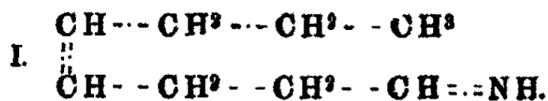
Der bei 166—170°, meist gegen 168°, übergehende Antheil zeigt die Zusammensetzung des Coniins $C^8H^{16}N$. Ich habe dem im vorigen Jahre in diesen Berichten (III. S. 946) und in den Annalen der Chemie (157. S. 352) über die Reaktionen des künstlichen Coniins Mitgetheilten kaum etwas hinzuzufügen. Das Verhalten ist im Allgemeinen dasjenige des natürlichen Coniins, wie ich jetzt gefunden habe auch gegen Phosphormolybdänsäure; den früher erwähnten, unbedeutenden Differenzen im Verhalten gegen Salzsäure, Silbernitrat und Goldchlorid muss ich jetzt aber insofern grössere Wichtigkeit beimessen, als diese Differenzen sich constant zeigten.

Vergiftungsversuche wurden wiederholt an Fröschen, Katzen und an einem Hunde angestellt, und es zeigte sich das synthetische Alkaloid als energisch wirkendes Gift, mit den charakteristischen Wirkungen des Coniins.

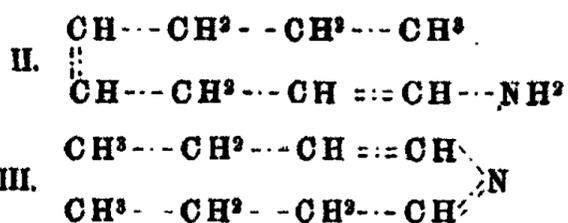
Was die physikalischen Eigenschaften betrifft, so ist der Siedepunkt 168—170° derjenige des natürlichen Coniins; das spec. Gewicht 0,893 bis 0,899 bei 15°. Der Ausdehnungscoefficient fand sich bei der künstlichen Base etwas grösser, die Löslichkeit in Wasser etwas geringer als bei der natürlichen. Die hauptsächlichste Differenz ist aber die, dass das künstliche Alkaloid kein Rotationsvermögen besitzt.

Die Salze zeigen bei beiden Basen wenig Charakteristisches. Das Chlorhydrat der natürlichen Base krystallisirt indessen viel leichter. Die Chloroplatinate zeigen denselben Habitus und beide zersetzen sich in wässriger Lösung in ähnlicher Weise.

Ausser der Formel, welche ich für diejenige des natürlichen Coniins halte,



habe ich in den Annalen der Chemie (157, S. 362) noch zwei andere Formeln:



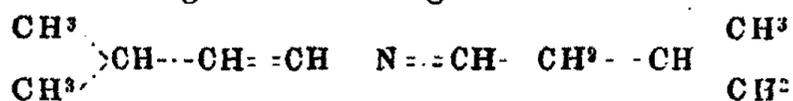
entwickelt und habe es damals unbestimmt lassen müssen, welche von diesen Formeln dem künstlichen Coniin zukomme. Das Verhalten gegen Oenanthol und gegen Jodäthyl haben mich nun gelehrt, dass die synthetische Base keinen ersetzbaren Wasserstoff mehr enthält. Mit Oenanthol erfolgt auch beim Erwärmen keine Wasserausscheidung und mit Jodäthyl bildet sich das Jodür einer Ammoniumbase, deren Oxydhydrat eine sehr stark alkalische, bittere, leicht zersetzbare, syrupöse Flüssigkeit darstellt. Ich kann mich also jetzt bestimmter dahin aussprechen, dass dem künstlichen Coniin die Formel III. zukommt. Hiernach ist auch Dibutyraldin, $C^8 H^{17} NO$, nicht mit Conhydrin identisch. Ausführlicheres werde ich später in den Annalen der Chemie mittheilen. Inzwischen schlage ich für das künstliche Coniin den Namen „Paraconiin“ vor.

Der oberhalb 200° siedende Antheil der flüchtigen Basen enthält die vom Tetrabutryaldin, $C^{16} H^{29} NO$, sich ableitende Base $C^{16} H^{27} N$. Sie bildet sich auch in geringer Menge bei der Destillation des Paraconiins nach der Gleichung:



Sie siedet gegen 210° und hat eine Dichte von 0,915 bei 15° . Später werde ich auch über diese Base einige weitere Notizen mittheilen.

Ich war gerade mit Vorbereitungen zur Darstellung des dem Valeraldehyd entsprechenden Paraconiins beschäftigt, als mir in diesen Berichten (III. S. 976) eine russische Correspondenz zu Gesicht kam, wonach dieser Theil der Arbeit bereits von Hrn. Ljubavin unternommen worden ist. Die von ihm erhaltene Base $C^{10} H^{19} N$ ist ohne Zweifel die gesuchte Verbindung mit der Constitutionsformel.



Wahrscheinlich wird sich unter den Produkten der Reaktion auch noch die Tetra-Base vorfinden. Chemiker, welche sich im Besitz von optisch aktivem Valeraldehyd befinden, möchte ich auf diesen interessanten Theil der Frage aufmerksam machen. Es wäre sehr möglich, dass der aktive Aldehyd zu dem wirklichen homologen des natürlichen Coniins führte. Ich beabsichtige, zu untersuchen, ob etwa der Dibutyraldehyd, $C^8 H^{16} O$, zu einem Coniin führt, welches noch ersetzbaren Wasserstoff enthält.

Florenz. Istituto superiore.

17. M. Nencki: Untersuchungen über die Harnsäuregruppe.

Zweite Mittheilung:

(Vorgetr. vom Verf.)

In einer früheren der Gesellschaft vorgelegten Arbeit*) habe ich die aus Alloxan und Sulfoharnstoff durch die Einwirkung der schwefligen Säure entstehende Sulfopseudoharnsäure beschrieben und auch bereits eines neuen Körpers gedacht, der durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure aus der Sulfopseudoharnsäure erhalten wurde. —

Bei der wiederholten Darstellung dieses Körpers in grösserer Menge hat es sich gezeigt, dass, um die grösste Ausbeute zu erzielen, die Temperatur des Oelbades nicht 160° C. übersteigen darf. In diesem Falle ist die Entwicklung der schwefligen Säure, die, wie ich jetzt gefunden habe, einer secundären Zersetzung angehört, eine sehr geringe. Die durch Wasser gefällte Substanz wurde in Ammoniak aufgelöst, mit Salzsäure zersetzt und der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag mit verdünnter Kali- oder Natronlauge gekocht; aus dem Filtrate scheidet sich dann beim Erkalten die Alkaliverbindung in schönen, weissen Nadeln aus, die Krystallwasser enthalten.

Die durch wiederholte Krystallisation des Kaliumsalzes gereinigte Substanz wurde mit Salzsäure zersetzt, bei 140° getrocknet und der Analyse unterworfen. Ich erhielt jetzt ein wenig von den früheren abweichende Zahlen, aus denen sich mit guter Uebereinstimmung die Formel $N_4C_5SO_2H_4$ berechnet.

Es wurde gefunden:	Nach der obigen Formel berechnet:
C 32,78 und 32,78½	C 32,61½
H 2,66 „ 2,71	H 2,17
N 30,2	N 30,4
S 17,5	S 17,4

Die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die Sulfopseudoharnsäure besteht demnach in der Entziehung der Elemente des Wassers und man könnte der Zusammensetzung nach diesen Körper als die geschwefelte Harnsäure betrachten; da er indessen in seinem Verhalten der Harnsäure nicht gleich ist, so werde ich ihn „Urosulfinsäure“ nennen.

Wird das Erhitzen der Sulfopseudoharnsäure bei höherer Temperatur fortgesetzt, so entweicht schweflige Säure, die Ausbeute an der Urosulfinsäure ist eine viel geringere und aus der sauren Lauge scheidet sich beim Eindampfen ein neuer, schwefelhaltiger Körper aus, der wahrscheinlich ein Reduktionsprodukt der Urosulfinsäure ist.

Das schön krystallisirende Kaliumsalz erleichtert wesentlich die

*) M. Nencki, diese Berichte IV. S. 722.

Darstellung der Urosulfinsäure, indem die rohe, mit Uramil und Schwefel vermengte Sulfopseudoharnsäure der Einwirkung der Schwefelsäure unterworfen werden kann. Die anfangs stark roth gefärbte Substanz lässt sich durch wiederholte Krystallisation des in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Kaliumsalzes mit Leichtigkeit in reinem Zustande erhalten.

Die so erhaltene Urosulfinsäure steht in ihrem chemischen Verhalten zwischen der Harnsäure und dem Xanthin. Sie ist eine schwache, einbasische Säure; auch aus stark alkalischen Lösungen im Vacuo konnte keine Verbindung mit zwei Atomen Alkalimetall erhalten werden, hingegen fällt Kohlensäure aus der alkalischen Lösung die freie Säure in den ihr charakteristischen Kugeln.

Die Metalloxyde für sich oder in Gegenwart von Ammoniak sind nicht im Stande, der Verbindung Schwefel zu entziehen, weder bei der Siedehitze des Wassers, noch bei höheren Temperaturen. Wurde das Quecksilber oder Bleisalz der Urosulfinsäure im Phenol oder Anilin suspendirt und gekocht, so konnte daraus die unveränderte Substanz wieder erhalten werden — dasselbe fand auch statt beim Kochen dieser Salze mit Glycerin — beim längeren Kochen tritt jedoch eine vollständige Zersetzung ein und aus der alkalischen Lösung wird dann durch Salzsäure keine Urosulfinsäure mehr gefällt.

Durch Natriumamalgam wurde aus der Urosulfinsäure eine in seidglänzenden Nadeln krystallisirende, in heissem Wasser leicht lösliche, schwefelhaltige Verbindung erhalten, die sich jedoch den schwefelentziehenden Agentien gegenüber als beständig erwies.

Mit Wasser 5 Stunden auf 200° erhitzt, wird die Urosulfinsäure nicht verändert, ebenso mit wässrigem Ammoniak — erst bei länger fortgesetztem Erhitzen findet eine vollständige Zersetzung statt. — Auch das von Hrn. A. W. Hofmann als Entschwefelungsmittel mit Erfolg angewandte Jod*) war hier ohne Einwirkung.

Es ist daher nicht wahrscheinlich, dass die Entschwefelung der Urosulfinsäure ohne eine weitere Zerstörung des Moleküls möglich sein könnte.

In der Idee gleichzeitig mit der Reduktion die Entschwefelung zu verbinden, wurde Alloxan und die Silberverbindung des Sulfoharnstoffes mit alkoholischer schwefliger Säure behandelt. Die Reaktion indessen verläuft nicht in dem gewünschten Sinne. Es bildet sich die Silberverbindung eines im Wasser leicht löslichen Körpers, der daraus durch Alkohol in amorphen Flocken abgeschieden werden konnte.

Man ersieht aus dem bisher Mitgetheilten, dass die geschwefelten Derivate der Harnsäure ebenso zahlreich und mannigfaltig in ihren Spaltungsprodukten sind, wie die Harnsäure selbst. Es ist aber nicht

*) A. W. Hofmann, diese Berichte II. S. 452.

gut möglich, aus den bisherigen Resultaten mit Bestimmtheit die Constitution dieser Körper anzugeben oder etwa Folgerungen über die Constitution der Harnsäure selbst zu ziehen denn grade der Umstand, dass man auf verschiedenen Wegen leicht die Derivate derselben erhalten kann, bedingt es, dass die Constitutionsformeln der Harnsäure, so lange sie selbst nicht synthetisch erhalten wurde, immer nur auf hypothetischen Annahmen beruhen.

18. E. v. Gorup-Besanez: Bemerkungen zu Hrn. Flückiger's Mittheilungen über das Vorkommen des Pyrokatechins im Kino.

(Eingegangen am 30. Januar.)

Zu meiner Verwunderung las ich in dem mir vor Kurzem zugegangenen Hefte No. 1, 1872, dieser Berichte, dass Hr. Flückiger gelegentlich der Erwähnung meiner Notiz über Brenzkatechin in der lebenden Pflanze*) sich dahin ausspricht, ich habe mich darin der Vermuthung Eisfeldt's, wonach Brenzkatechin erst bei der Darstellung des Kino in hoher Temperatur entstände, angeschlossen und ich erblickte einen weiteren Grund gegen die Präexistenz des Brenzkatechins in den verschiedenen Kinosorten darin, dass Eisfeldt vermittelst Aethers dem Buteakino kein Brenzkatechin entziehen konnte.

Alles dies beruht auf einem Missverständnisse, welches kaum eine andere Erklärung zulässt, wie die, dass Hr. Flückiger meine Notiz nur sehr flüchtig durchgelesen hat. Ich habe mich vielmehr bezüglich der Stichhaltigkeit der Eisfeldt'schen Vermuthungen jedes eigenen Urtheils enthalten, wie aus dem Wortlaute meiner Aeusserungen darüber klar hervorgeht. Es heisst nämlich in meiner Notiz:

„.... Eisfeldt hat ihn zwar (das Brenzkatechin) 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 Stamm-pflanze keineswegs dargethan. Eisfeldt selbst hat, da er Brenzkatechin im Buteakino 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.“

Wenn Hr. Flückiger diesen Satz aufmerksam durchliest, so wird er zugeben müssen, dass, wenn man aus ihm über meine Stellung zur Frage überhaupt etwas folgern wollte, es näher liegt, daraus meine

*) Diese Berichte Jahrg. IV, S. 905.

Zweifel an der Richtigkeit der von Eisleldt ausgesprochenen Vermuthungen zu folgern, wie das Gegentheil.

Erlangen, den 28. Januar 1872.

19. A. Michaelis: Ueber die Bedeutung der Atomigkeit der Elemente.

(Eingegangen am 30. Januar.)

Da die Lehre von der Atomigkeit der Elemente in der neuesten Zeit viele Widersprüche erfahren hat. Mendelejeff*) sogar ein Grundprincip derselben, nämlich die gegenseitige Bindung der Atome im Molekül als unbedingt zu verwerfen bezeichnet hat, so schien es mir nicht unwichtig zu sein einige Betrachtungen mitzuthellen, die, wie es mir scheint, einen entfernten Anhaltspunkt bieten dürften, die Lehre von der Atomigkeit der Elemente in die mathematische Sprache zu übersetzen.

Der Kern besagter Theorie scheint mir darin zu bestehen, dass die Atome eine gewisse Anzahl von Angriffspunkten besitzen, an denen überhaupt andere Atome hinzutreten können, denn nur eine solche Anzahl von Angriffspunkten kann constant sein, während die Intensität, mit welcher die Atome im Molekül festgehalten werden, von allen im Molekül vorhandenen Atomen abhängig ist. Diese Angriffspunkte sind so zu verstehen, dass die Anziehungskraft des als Punkt gedachten Atoms nicht im ganzen Umkreise gleichmässig ausgebildet ist, wie dies bei der Gravitation der Fall, sondern nach einigen Richtungen eine besondere Stärke besitzt. Die Anzahl solcher Hauptrichtungen wäre dann die Atomigkeit.

Nun kann man sich diese Richtungen als eine Art Pole denken, so dass nur nach diesen Richtungen Anziehungen stattfindet, oder aber diese sind nur Maxima und es findet in anderen Richtungen nur eine geringere Anziehung statt. Letzteres scheint der Existenz molekularer Verbindungen wegen am wahrscheinlichsten zu sein, denn es lässt sich leicht zeigen, dass bei eintretender Erwärmung die nicht in den Maxima der Anziehung befindlichen Atome leicht aus ihrer Gleichgewichtslage hinaus geführt werden, worauf ich weiter unten zurückkomme.

Die Beschleunigung, welche ein Atom dem anderen ertheilt, würde also nicht allein eine Funktion der Entfernung, sondern auch der Richtung dieser Entfernung im Raume sein.

Was nun die erstere Funktion betrifft, so ist uns dieselbe bis jetzt

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. VIII. S. 217.

völlig unbekannt. Sehr wahrscheinlich ist jedoch, dass dieselbe nicht in ihrem ganzen Verlauf negativ, also anziehend ist, wie dies bei der Gravitation der Fall, sondern dass dieselbe für kleine Werthe der Entfernung ihr Zeichen umkehrt und abstossend wirkt, wie dies auch Clausius *) für die Molekularkräfte angenommen. Mit einer solchen Funktion der Entfernung würde zugleich eine oscillirende Bewegung der Atome verbunden sein, welche überdies auch aus anderen Gründen wahrscheinlich ist. Unter der Voraussetzung, dass die Kraft, mit der die Atome analog der Gravitation aufeinander wirken, in einer reciproken Potenz der Entfernung wirkt, hätte man, um obige Beziehungen auszudrücken, die Gleichung:

$$p = \frac{A}{r^{n+m}} - \frac{A}{r^n},$$

wenn wir zunächst den Fall betrachten, dass ein ruhendes als Punkt gedachtes Atom auf ein bewegliches wirkt. In dieser Gleichung bedeutet p die Beschleunigung, r die Entfernung der Atome und n und m beliebige ganze, positive Zahlen. A ist eine für jedes Element verschiedene Constante. Giebt man nun dem beweglichen Atom für $r = 1$ eine negative, also nach dem einwirkenden Punkt hin, gerichtete Geschwindigkeit, so wird diese, da für alle Werthe für $r < 1$ die Beschleunigung positiv wird, verringert, bis sie $= 0$. Durch die dann erfolgende Abstossung erhält das bewegliche Atom eine positive Geschwindigkeit, welche es dann wieder über $r = 1$ hinausführt. Für Werthe > 1 wird aber p negativ, die Geschwindigkeit aber wieder verringert. Durch die, wenn $c = 0$, erfolgende Anziehung wird aber dann der Punkt wieder nach dem festliegenden zugeführt und es treten wieder dieselben Erscheinungen wie vorher auf.

Wenn nun auch nur diese allgemeine Formel einige Wahrscheinlichkeit für die chemische Anziehung der Atome besitzt, so will ich doch auf einen speciellen, und zwar den einfachsten Fall näher eingehen, um die Eigenschaften der obigen Funktion daran zu zeigen.

Setzt man $n = 2$, $m = 1$, so wird

$$p = \frac{A}{r^3} - \frac{A^{**})}{r^2}.$$

Um aus dieser Gleichung die Geschwindigkeit zu erhalten, setzt man für p den bekannten Ausdruck $\frac{cdc}{dr}$, worin c die Geschwindigkeit bedeutet.

*) Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie II., S. 262.

***) Ich betrachte, wie schon gesagt, diese Funktion nur als Beispiel, da sie am einfachsten zu behandeln ist. Funktionen, die wirklich gültig sein sollen, müssen jedenfalls gerade Exponenten besitzen.

$$\frac{c dc}{dr} = \frac{A}{r^3} - \frac{A}{r^2}$$

$$\int c dc = A \int \left(\frac{1}{r^3} dr - \frac{1}{r^2} dr \right)$$

Es sei nun für $r = 1$, $c = -c_0$. Dann erhält man durch Ausführung der Integration

$$\frac{c^2}{2} - \frac{c_0^2}{2} = A \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{2r^2} - \frac{1}{2} \right)$$

$$c = \sqrt{c_0^2 + 2A \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{2r^2} - \frac{1}{2} \right)}$$

Aus dieser Gleichung kann man die Oscillationsamplituden berechnen, indem man $c = 0$ setzt. Man erhält dann

$$r_1 = \frac{\sqrt{A}}{c_0 + \sqrt{A}}$$

$$r_2 = \frac{\sqrt{A}}{\sqrt{A} - c_0}$$

Folglich sind die Amplituden

$$f' = 1 - \frac{\sqrt{A}}{c_0 + \sqrt{A}} = \frac{c_0}{c_0 + \sqrt{A}}$$

$$f'' = \frac{\sqrt{A}}{\sqrt{A} - c_0} - 1 = \frac{c_0}{\sqrt{A} - c_0}$$

Setzt man in letzteren Ausdruck, welcher die Amplitude bedeutet, welche das bewegliche Atom von den festliegenden hinweg gerichtet, beschreibt, die Geschwindigkeit $= \sqrt{A}$, so wird die Amplitude unendlich gross, d. h. das bewegliche Atom kehrt nicht wieder zurück, oder in chemischer Sprache ausgedrückt, die Verbindung zerfällt. Es hänge also von der Constanten A , welche für jedes Element eine verschiedene, die Beständigkeit der Verbindung ab. Ebenso wäre die Beständigkeit von der Temperatur abhängig, da c_0 eine Funktion der letzteren ist.

Die Betrachtung des Falls, dass sich beide Atome anziehen, kann immer auf den vorhergehenden zurückgeführt werden, da man stets einen festliegenden Punkt zwischen den beweglichen fingiren kann, der beide so anzieht, dass sie dieselbe Bewegung machen, wie bei ihrer gegenseitigen Anziehung.

Um nun die Atomigkeit in obigem Sinne in der Beschleunigung auszudrücken, wäre die $f(r)$ noch mit einer von der Richtung abhängigen Funktion zu multipliciren. Dazu könnte man durch das als Punkt gedachte Atom ein rechtwinkeliges dreieckiges Coordinatensystem legen und dann die Richtung durch den Winkel φ , welchen dieselbe

mit der xy Ebene und durch den Winkel ψ , welchen die Projection dieser Richtung mit der x Axe bildet, ausdrücken. Diese Funktion (φ, ψ) bildete dann soviel Maxima als das betreffende Element, welchem die Funktion zugehörte, atomig wäre. Bestimmte Funktionen für die verschiedenen Elemente anzugeben ist bis jetzt nicht möglich, da *a priori* sehr viele möglich sind.*) Jedenfalls ist aber die Möglichkeit angedeutet, die Atomigkeit mathematisch auszudrücken.

Bei kleinen Werthen von C_0 , also in niedriger Temperatur, könnten dann die ausser den Maxima noch vorhandenen Kräfte zur Wirkung kommen und sich so Verbindungen bilden, die den jetzt als molekulare Additionen bezeichneten Verbindungen entsprechen würden.

Dabei ist noch zu bemerken, dass, wenn die Anziehungmaxima auch an sich völlig gleich wären, dennoch, wenn an einige derselben Atome hinzugetreten wären, durch die Wirkung letzterer die übrigen Anziehungmaxima ihrer Grösse nach verändert würden. Nimmt man deshalb auch eine constante Atomigkeit an, so werden doch aller Wahrscheinlichkeit nach einige dieser Werthigkeiten schwach, andere stark sein. Die schwächeren Affinitäten bedingen aber wiederum ungesättigte Verbindungen, denn da die Atome zu Molekülen vereinigt sind, so muss eine bestimmte Kraft vorhanden sein, um diese zu trennen und genügen dazu die schwächeren Affinitäten nicht, so muss eben eine ungesättigte Verbindung entstehen. Als Beispiel dazu hätte man die Bildung von P Cl^5 und $\text{P Cl}^3 \text{ O}$ aus P Cl^3 . Das im allgemeinen viel energischer als Sauerstoff wirkende Cl^2 wird durch die freien Affinitäten des Phosphorchlorürs getrennt, während dies bei dem beständigern Sauerstoffmolekül erst beim Erhitzen der Fall ist.

Der im Obigen ausgesprochene Gedanke, dass die Anziehungskraft der Atome eine Funktion der Anziehungsrichtung ist, scheint mir das die Lehre von der Atomigkeit zu Grunde liegende, allgemeine Gesetz zu sein, so problematisch die Grösse der Atomigkeit für einzelne Elemente auch sein mag. Es würde dies Gesetz für die Thermochemie, wenn auch vielleicht erst in einer späteren Epoche ihrer Entwicklung, von fundamentaler Bedeutung sein.

Carlsruhe, Januar 1872.

*) Z. B. $\frac{a}{\varphi^2 + \psi^2 + 1} + \frac{a}{(\varphi^2 - n)(\varphi^2 - m) + (\psi^2 - n)(\psi^2 - m) + 1}$
u. s. w. Erstere Funktion hätte ein Maximum für $\varphi = 0, \psi = 0$, letztere zwei Maxima für $\varphi^2 = n, \psi^2 = n$, und $\varphi^2 = m, \psi^2 = m$.

20. Victor Meyer und O. Stüber: Ueber einige Benzolderivate.
(Eingegangen am 3. Februar.)

I. Die drei Modifikationen des Dibrombenzols.

Von den drei theoretisch möglichen Modifikationen des Dibrombenzols war bis zum Jahre 1869 — wenn man von einer Notiz von Griess*) über ein flüssiges Dibrombenzol, über dessen Eigenschaften er nichts angab, absieht — nur eine, das feste, bei $+ 89^{\circ}$ schmelzende Dibrombenzol, beschrieben.

Im Jahre 1869 fand Riese,**) dass bei der Einwirkung von Brom auf Benzol neben dem festen Dibrombenzol geringe Mengen eines bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Isomeren entstehen, welches bei $- 1^{\circ}$ C. schmilzt, bei ca. 215° siedet und durch rauchende Salpetersäure unter spontaner Erwärmung gelöst und in ein, in Nadeln krystallisirendes, bei 58° C. schmelzendes Mononitroderivat umgewandelt wird.

Vor Kurzem haben nun wir***) ebenfalls ein flüssiges Dibrombenzol erhalten, indem wir Dibromanilin mit Salpetersäureäther behandelten, welches sich von der Riese'schen Verbindung in manchen Punkten unterschied, während es derselben in andern so nahe stand, dass wir es unentschieden lassen mussten, ob Identität oder Isomerie vorliege.

Unser Dibrombenzol siedete ebenfalls bei ca. 215° C. und lieferte mit rauchender Salpetersäure ein in Nadeln krystallisirendes Nitroprodukt. Dagegen konnte es selbst in einer Kältemischung von $- 28^{\circ}$ C. nicht zum Erstarren gebracht werden und löste sich in rauchender Salpetersäure, mit welcher es nicht die mindeste Erwärmung hervorbrachte, erst beim Erhitzen. Das so erhaltene Nitroderivat besass den constanten Schmelzpunkt $60-61^{\circ}$ C.

Da die vorliegenden Unterschiede nicht sehr bedeutend sind und möglicherweise durch geringe Verunreinigungen oder Differenzen der Thermometer veranlasst sein konnten, so haben wir uns veranlasst gesehen, die Versuche Riese's zu wiederholen und das von diesem Chemiker entdeckte Dibrombenzol direkt mit dem unsrigen zu vergleichen. Wir haben hierbei die Angaben Riese's in jeder Hinsicht bestätigt gefunden und die Verschiedenheit unseres Dibrombenzols von jenem in unzweideutigster Weise festgestellt. Es sind demnach nunmehr alle drei Modifikationen des Dibrombenzols dargestellt und untersucht.

Reines Benzol wurde mit dem sechsfachen Gewichte Brom am

*) Jahresber. 1867, S. 609.

***) Diese Berichte II, S. 61; ferner Dissertation, 1869, Zürich.

**) Diese Berichte IV, S. 358.

aufsteigenden Kühler gekocht, bis die Masse beim Erkalten grösstentheils erstarrte, das Product mit verdünnter Natronlauge entfärbt und mit Hilfe der Bunsen'schen Pumpe filtrirt. Auf dem Filter blieb eine grosse Menge festes Dibrombenzol, während mit der Natronlauge ein schweres Oel durchs Filter ging, welches wiederholt mit Wasser gewaschen und sodann über Chlorcalcium getrocknet wurde. Dasselbe besass die von Riese angegebenen Eigenschaften, es destillirte ohne constanten Siedepunkt unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoffsäure, dasselbe enthielt demnach Brom-Additionsprodukte des Benzols. Zur Zerstörung derselben wurde es mit concentrirter alkoholischer Kalilauge am aufsteigenden Kühler gekocht, sodann abnormals mit Wasser gewaschen, getrocknet und rectificirt. Dasselbe destillirte nunmehr unzersetzt ohne die mindeste Bromwasserstoffentwicklung und liess sich durch Fraktioniren leicht in seine Bestandtheile zerlegen. Es destillirte zuerst eine beträchtliche Menge Monobrombenzol, bald aber stieg das Thermometer über 200° und aus dem zwischen 200 und 230° siedenden Antheile konnte mit Leichtigkeit durch wiederholtes Fraktioniren eine von 210 — 216° siedende Flüssigkeit abgeschieden werden, welche das Riese'sche Dibrombenzol in schon ziemlich reinem Zustande, noch mit etwas gelöstem, festem Dibrombenzol gemengt, darstellt. Dasselbe erstarrte vollständig in einer Kältemischung; als es darauf bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen wurde, schmolz es bis auf einen kleinen Rest von festem Dibrombenzol, der durch Filtriren durch Asbest (mit Hilfe der Saugpumpe) entfernt wurde. Das Oel wurde abermals in einer Kältemischung zum Erstarren gebracht, bei Zimmertemperatur geschmolzen und von einer wiederum festbleibenden, sehr kleinen Menge von festem Dibrombenzol durch ein Asbestfilter getrennt, und durch mehrmalige Wiederholung dieser Operation so vollkommen, wie dies überhaupt möglich ist, rein und frei von festem Dibrombenzol erhalten.

Die so erhaltene flüssige Verbindung haben wir nun mit der von uns durch Eliminirung der NH_2 Gruppe aus dem Dibromanilin erhaltenen direkt verglichen. Dieselbe erstarrte leicht in einer Kältemischung und schmolz vollständig wieder bei Zimmertemperatur, während die unserige, wie erwähnt, unter keinen Umständen zum Erstarren gebracht werden konnte. Genau, wie Riese angiebt, löste sich dieselbe in rauchender Salpetersäure leicht unter sehr starker spontaner Erwärmung, während unsere Verbindung nur bei äusserer Wärmezufuhr von der Salpetersäure angegriffen wurde. Auch in Bezug auf die Eigenschaften des Nitroproductes fanden wir die Angaben Riese's genau bestätigt. Wasser fällte aus der salpetersauren Lösung ein Oel, welches allmählig erstarrte, indessen mit einem nicht erstarrenden Oele gemengt blieb, von welchem es leicht durch Filtriren, Abpressen und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol getrennt

werden konnte; unser Nitroprodukt erstarrte indessen sogleich vollkommen. Im Aussehen zeigen die beiden Nitroprodukte kaum Verschiedenheiten; sie bilden beide lange, schwach gelbgefärbte, feine Nadeln. In bestimmtester Weise unterscheiden sie sich durch ihre Schmelzpunkte; für die Riese'sche Verbindung fanden wir bei fortgesetztem Umkrystallisiren aus Alkohol ganz constant den von Riese angegebenen Schmelzpunkt 58° C., während unsere Verbindung ebenfalls constant bei dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, an demselben Thermometer gleichzeitig erhitzt, genau den von uns angegebenen Schmelzpunkt, $60-61^{\circ}$ C., zeigte. Trotz des geringen Unterschiedes von nur $2-3^{\circ}$ C. sind daher die Schmelzpunkte der beiden Nitroverbindungen — neben den übrigen Verschiedenheiten — als sicher entscheidender Beweis für die Verschiedenheit der beiden flüssigen Dibrombenzole anzusehen.

Was die Constitution der drei isomeren Dibrombenzole anbetrifft, so ist dieselbe mit Sicherheit nur für das feste Dibrombenzol bekannt, da diese Verbindung bekanntlich bei der Methylierung nach der Fittig'schen Methode 1, 4 Xylol giebt, welches bei der Oxydation reine Terephtalsäure liefert.*) In Bezug auf unser flüssiges Dibrombenzol haben unsere Versuche,**) wie wir glauben, die Stellung 1, 3 sehr wahrscheinlich gemacht, ohne dass es uns indessen gelungen ist, dieselbe mit Sicherheit nachzuweisen. Hiernach ergibt sich, mit demselben Grade von Wahrscheinlichkeit, für das Riese'sche Dibrombenzol die Stellung 1, 2.

Wir stellen in Folgendem die Eigenschaften der drei Dibrombenzole zusammen:

Dibrombenzole	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Verhalten gegen Salpetersäure	Mononitroderivat
von Couper (1, 4)	+ 89° C.	219° C.	Löst sich beim Erwärmen.	Blättchen oder platte Nadeln, die bei 84° schmelzen.
von Riese (wahrscheinlich 1, 2)	- 1° C.	ca. 218 bis 215° C. (Corrigirt, Riese.)	Löst sich ohne Wärmezufuhr unter spontaner Erhitzung.	Feine Nadeln, die bei 58° C. schmelzen.
von V. Meyer und O. Stüber (wahrscheinlich 1, 3)	Noch bei - 28° C. flüssig.	ca. 215° C. (Uncorrigirt.)	Löst sich beim Erwärmen.	Nadeln, die bei $60-61^{\circ}$ C. schmelzen.

*) V. Meyer, Ann. Chem. Pharm. 156, S. 281.

**) Diese Berichte IV, S. 958.

II. Ueber Dibromanilin.

Vor Kurzem haben wir aus der von dem Einen von uns*) aufgestellten Regel über die Substitution der aromatischen Amine abgeleitet, dass die Angabe, das von Riche u. Bérard durch Nitriren von festem Dibrombenzol dargestellte Dibromanilin sei identisch mit dem durch Bromiren von Acetanilid erhaltenen, falsch sein müsse, wenn anders nicht jene Regel für diesen Fall ungültig sei. Obwohl wir nun diese Ansicht bereits durch Ueberführung des Dibromanilins in ein von dem festen durchaus verschiedenes Dibrombenzol bestätigt hatten, haben wir dennoch nunmehr, um jene Behauptung zu rechtfertigen und die Anwendbarkeit der Regel ausser Zweifel zu setzen, das Dibromanilin von Riche u. Bérard, über dessen Eigenschaften diese Chemiker nichts angeben, als dass dieselben im Allgemeinen mit denen des gewöhnlichen Dibromanilins übereinstimmen, dargestellt und durch Vergleichung desselben mit dem aus Acetanilid erhaltenen, die von uns vorher gesagte Verschiedenheit beider direct bewiesen.

Reines, krystallisirtes Dibrombenzol wurde mittelst rauchender Salpetersäure nitriert, das Nitroprodukt mit Wasser gefällt, auf dem Filter ausgewaschen und mit Zinn und Salzsäure reducirt. (Wir haben uns dieses Reductionsmittels anstatt des von Riche und Bérard angewandten Schwefelammoniums bedient, da wir fanden, dass bei Anwendung des letzteren die Reinigung des Produktes durch Beimischung schwefelhaltiger organischer Verbindungen erschwert wird.) Die Base wurde bei wiederholten Versuchen entweder durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf oder durch Umkrystallisiren des Nitrats aus Wasser, schliesslich aber jedes Mal durch wiederholtes Umkrystallisiren der freien Base aus Alkohol gereinigt.

Die so erhaltene Base bildet sehr schön krystallisirende, aber ausnehmend leicht zersetzbare Salze. Ihre Verwandtschaft zu den Säuren ist so gering, dass bei ihrer Darstellung aus Nitrodibrombenzol mit Zinn und Salzsäure sich zuweilen ein beträchtlicher Theil der Base im freien Zustande aus der stark salzsauren Lösung als krystallinisch erstarrendes Oel abscheidet.

Das salpetersaure Salz, durch sehr lange anhaltendes Digeriren der Base mit verdünnter Salpetersäure erhalten, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus warmem Wasser in prächtigen, perlmutterglänzenden Blättchen. Dasselbe ist ebenfalls so zersetzbar, dass man nicht im Stande ist, die einmal ausgeschiedenen Krystalle wieder völlig in Wasser zu lösen, vielmehr zerfällt hierbei stets, selbst bei Anwendung von nur schwach erwärmtem Wasser, ein Theil desselben in die freie Base und Salpetersäure. Die

*) Ann. Chem. Pharm. 156, S. 286, Zeitschr. Chem. 1871, S. 191.

Base selbst löst sich nicht in Wasser, ausnehmend leicht dagegen in Alkohol, aus welchem sie durch Verdunsten in schönen, atlasglänzenden, zu Warzen vereinigten Prismen erhalten wird. Ihr Schmelzpunkt liegt bei $51-52^{\circ}$ C., und zwar wurde derselbe bei oftmals wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol und bei Präparaten verschiedener Darstellung constant bei derselben Temperatur gefunden. (Der Schmelzpunkt des Dibromanilins aus Acetanilid liegt bekanntlich bei $79,5^{\circ}$ C.) Die Verbindung scheidet sich aus heisser alkoholischer Lösung meist als Oel ab, welches grosse Neigung zur Ueberschmelzung besitzt und zuweilen noch nach mehreren Stunden flüssig war; einmal erstarrt und aus kaltem Alkohol durch freiwilliges Verdunsten eines Theils des Lösungsmittels umkrystallisirt, zeigte es indessen dann stets wieder den Schmelzpunkt $51-52^{\circ}$ C. Das gewöhnliche Dibromanilin (aus Acetanilid) scheidet sich dagegen, selbst, wenn es noch ziemlich unrein ist, aus der heissen alkoholischen Lösung sogleich in krystallinischer Form ab. Der Geruch des neuen Dibromanilins ist widerwärtig, dem des Naphtylamins ähnlich. — Von der Reinheit unseres Präparates haben wir uns sowohl durch den constanten Schmelzpunkt als durch die Analyse überzeugt.

Die Verschiedenheit des Dibromanilins aus festem Dibrombenzol von dem aus Acetanilid erhaltenen ist durch diese Versuche direct bewiesen und wir glauben die Thatsache, dass es uns mit Hilfe der mehrfach erwähnten Regel gelang, die an und für sich keineswegs unwahrscheinliche und von Niemand bezweifelte Angabe von der Identität beider Verbindungen *a priori* als irrtümlich zu erkennen, als eine neue, wesentliche Stütze jener Regel betrachten zu dürfen.

Stuttgart, I. chem. Laboratorium des Polytechnicums, Jan. 1872.

21. Aug. Kekule: Butylenglycol, ein neues Condensationsproduct des Aldehyd.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 3. Februar.)

Der Benzaldehyd erzeugt bei gewissen Reactionen unter Aufnahme von Wasserstoff und gleichzeitiger Verdoppelung des Moleküls ein eigenthümliches Condensationsproduct, das Hydrobenzoïn: $C_{14}H_{14}O_2$. Ein ähnlicher Abkömmling ist bis jetzt aus dem Aldehyd der Essigsäure nicht erhalten worden. Seine Darstellung bot in mehrfacher Hinsicht Interesse. Ein Körper, der zum Acetaldehyd in derselben Beziehung steht wie das Hydrobenzoïn zum Benzaldehyd, müsste nämlich ein zweiwerthiger Alkohol, ein Butylenglycol sein: $C_4H_{10}O_2$. Man durfte hoffen durch das Studium seiner Umwandlungsproducte seine

Constitution aufklären zu können, und namentlich festzustellen, an welche Kohlenstoffatome die beiden Wasserreste (OH) angelagert sind. Die am Glycol der Fettgruppe gemachten Erfahrungen waren dann vielleicht auf den in entsprechender Weise entstehenden zweiwertigen Alkohol der aromatischen Reihe anwendbar, und so konnte ein Beitrag zur Kenntniss des Hydrobenzofins geliefert werden, dessen Constitution immer noch nicht mit Sicherheit festgestellt ist.

Auf beträchtliche experimentelle Schwierigkeiten musste man bei der Untersuchung gefasst sein, denn gerade diejenigen Agentien, welche aus Benzaldehyd eine reichliche Ausbeute an Hydrobenzofin liefern, konnten bei dem so leicht veränderlichen Aldehyd der Essigsäure nicht in Anwendung gebracht werden. Am meisten Aussicht auf Erfolg bot die Behandlung des stark mit Wasser verdünnten Aldehyd mit Natriumamalgam in einer durch zeitweiligen Säurezusatz stets schwach sauer gehaltenen Lösung. Dies sind nun gerade die Bedingungen, durch welche Wurtz den Aldehyd zu Aethylalkohol reducirt hat. Da jedoch Wurtz seine Versuche in der Absicht angestellt hat, diese Reducirbarkeit des Aldehyds zu Alkohol darzutun, so durfte angenommen werden, dass das gleichzeitig und vielleicht nur in geringer Menge entstehende Butylenglycol seiner Aufmerksamkeit entgangen war.

Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt, aber er hat auch gezeigt, dass selbst in den günstigsten Bedingungen nur sehr kleine Mengen von Butylenglycol gebildet werden, so dass sehr beträchtliche Quantitäten von Aldehyd verarbeitet werden mussten, um die zu einer auch nur halb erschöpfenden Untersuchung nöthige Menge des Condensationsproductes darzustellen.

Auf die Details der Versuche will ich hier nicht eingehen. Die Gewinnung und Reinigung des Productes wurde auf die Eigenschaften begründet, welche von dem gesuchten Körper nach Zusammensetzung und Analogie erwartet werden durften. Die vom Quecksilber abgossene und filtrirte Flüssigkeit wurde also zunächst neutralisirt und destillirt, um den gebildeten Alkohol zu gewinnen; dann wurden noch nicht näher untersuchte Nebenproducte durch Ausschütteln mit Aether entfernt, die wässrige Flüssigkeit bis fast zur Trockne eingedampft, mit Alkohol versetzt, von dem ausgeschiedenen Chlornatrium abfiltrirt und destillirt. Aus den höher siedenden Antheilen des Destillats konnte das Butylenglycol durch mehrmalige Rectification rein erhalten werden.

Das aus Aldehyd entstehende Butylenglycol siedet bei $203,5^{\circ}$ — 204° . Es ist eine wasserhelle, dickflüssige, dem Glycol ähnliche Flüssigkeit, von süßem, schwach stechendem Geschmack. In Wasser und Alkohol ist es leicht, in Aether nicht löslich; mit Wasserdämpfen ist es nur wenig flüchtig. Die Analyse führt zu der Formel: $C_4H_{10}O_2$. Ich halte es kaum für zweifelhaft, dass der Körper wirklich ein Glycol

ist, dass er also zweimal den Wasserrest OH enthält, durch besondere Versuche habe ich indess die Alkoholnatur bis jetzt nicht festgestellt.

Wichtiger schien mir vorerst das Studium der Oxydationsproducte, weil ich hoffte auf diesem Weg die Constitution des Körpers mit Sicherheit ermitteln zu können.

Von den zahlreichen, der Theorie nach denkbaren Modificationen eines Glycols von der Formel: $C_4H_{10}O_2$, kommen nun hier, da es sich um ein durch Condensation von zwei Aldehydmolekülen entstandenes Product handelt, nur drei in Betracht, welche durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

- 1) $CH_2(OH) - - - CH_2 - - - - CH_2 - - - - CH_2(OH)$
- 2) $CH_2(OH) - - CH_2 - - - - CH(OH) - - - CH_3$
- 3) $CH_3 - - - - - CH(OH) - - CH(OH) - - - CH_3$

Ein Körper von der ersten Formel kann bei der Oxydation zunächst Oxybuttersäure, er muss als Endproduct Bernsteinsäure liefern. Auch aus dem zweiten Glycol könnte in erster Linie eine Oxybuttersäure entstehen; eine zweibasische Säure kann bei weiterer Oxydation nicht gebildet werden, es ist vielmehr Spaltung in Essigsäure und Oxalsäure, resp. deren Zersetzungsproducte zu erwarten. Das dritte Glycol endlich kann bei der Oxydation überhaupt keine Säure von vier Kohlenstoffatomen liefern; es muss direct in zwei Essigsäuremoleküle zerfallen.

Die Resultate verschiedener sowohl mit Salpetersäure als mit einer wässrigen Lösung von Chromsäure ausgeführten Oxydationsversuche sind folgende. Mit Salpetersäure liefert das aus Aldehyd dargestellte Butylenglycol, neben etwas Kohlensäure, viel Essigsäure, aus dem Rückstand konnten reichliche Mengen von Oxalsäure in Substanz dargestellt werden. Bernsteinsäure war nicht zu finden, überhaupt keine andere organische Säure. Auch bei Oxydation mit Chromsäure wurde neben Kohlensäure viel Essigsäure erhalten, die durch das angewandte Oxydationsmittel so leicht zersetzbare Oxalsäure war zerstört worden. Bei Anwendung beider Oxydationsmittel machte sich Crotonaldehyd durch seinen charakteristischen Geruch bemerkbar; bei beiden wurden geringe Mengen von gewöhnlichem Aldehyd mit Sicherheit nachgewiesen.

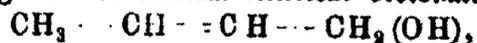
Die Hauptproducte dieser Oxydationen stellen es wohl ausser Zweifel, dass das untersuchte Butylenglycol durch folgende Formel ausgedrückt werden muss



der Mechanismus seiner Bildung erscheint dann demjenigen ganz ähnlich, durch welchen zwei Aldehydmoleküle sich unter Austritt von Wasser zu Crotonaldehyd vereinigen.

Das Auftreten von Crotonaldehyd bei der Oxydation des Butylen-

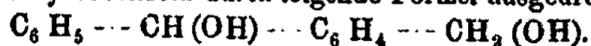
glycols macht es wahrscheinlich, dass die Reaktion durch Austritt von Wasser beginnt. So entsteht vielleicht Crotonalkohol:



der direkt zu Crotonaldehyd oxydirt wird. Ich habe mich in der That durch besondere Versuche davon überzeugt, dass der Crotonaldehyd, sowohl mit Salpetersäure als auch mit wässriger Chromsäure, genau dieselben Oxydationsprodukte liefert, wie das Butylenglycol. Da auch hier Aldehyd beobachtet wurde, so musste weiter geschlossen werden, dass saure Oxydationsmittel, wie Salpetersäure und Chromsäure, die doppelte Kohlenstoffbindung durch Sauerstoffeintritt sprengen. So entsteht einerseits der Aldehyd der Essigsäure, andererseits ein Aldehyd der Oxalsäure; beide werden dann weiter oxydirt. Dies führte dazu, auch die Crotonsäure selbst der Oxydation zu unterwerfen. Der Versuch zeigte, dass auch sie bei Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure liefert, während bei Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Aldehyd nachgewiesen werden konnte.

Salpetersäure und Chromsäure wirken also auf Substanzen mit doppelter Kohlenstoffbindung in ganz anderer Weise spaltend, als schmelzendes Kalihydrat. Sie lösen die dichtere Kohlenstoffbindung durch Zufuhr von Sauerstoff. Das schmelzende Kalihydrat ist kein wahres Oxydationsmittel; es wirkt vielmehr Säure bildend, aber gleichzeitig hydrogenisirend. Indem es die doppelte Kohlenstoffbindung sprengt, wandelt es das eine Kohlenstoffatom in die Säure-Gruppe $\text{---CO}_2\text{H}$ um, und führt gleichzeitig dem anderen Kohlenstoffatom Wasserstoff zu. Desshalb liefert der Crotonaldehyd bei Oxydation mit Salpetersäure Essigsäure und Oxalsäure, während die Crotonsäure beim Schmelzen mit Kalihydrat zwei Moleküle Essigsäure bildet.

Ob die in Betreff der Constitution des Butylenglycols gemachten Erfahrungen auf das Hydrobenzoïn anwendbar sind oder nicht, will ich für den Augenblick nicht entscheiden. Will man, gestützt auf die Aehnlichkeit der Bildung, beide Körper für analog constituirt ansehen, so muss das Hydrobenzoïn durch folgende Formel ausgedrückt werden:



Es erschiene dann als ein Abkömmling des von Zincke vor Kurzem entdeckten Benzyltoluols, oder vielleicht eines mit diesem interessanten Kohlenwasserstoff nur durch die relativ verschiedene Stellung der an die Gruppe C_6H_4 angelagerten Reste verschiedenen Körpers. *)

*) Vgl. Zincke, Diese Berichte IV. 838.

Correspondenzen.

22. R. Gerstl, aus London am 3. Februar.

In den Sitzungen der Chemical Society sind seit meinen jüngsten Berichte die folgenden Mittheilungen gemacht worden:

W. H. Johnson: „Ueber verbranntes Eisen und verbrannten Stahl.“ In einem von W. M. Williams verfassten Aufsätze über denselben Gegenstand*) wurde der atmosphärische Sauerstoff als das oxydirende Agens beim Verbrennen des Eisens und des Stahles beim Wiedererhitzen angegeben. Hr. Johnson widerlegt dies und meint, dass die das Innere der Puddelöfen füllende Kohlensäure den Sauerstoff zur Verbrennung der Metalle liefere.

Dr. Gladstone: „Ueber flüchtige Oele.“ Der erste Theil dieser sehr schätzbaren Arbeit ist vor vielen Jahren schon veröffentlicht worden. Die Gesamtergebnisse veranlassen den Verfasser die flüchtigen Oele in drei polymere Gruppen zu theilen, welche bezüglich die allgemeinen Formeln $C_{10}H_{16}$, $C_{15}H_{24}$ und $C_{20}H_{32}$ besitzen. Die erste Gruppe, $C_{10}H_{16}$, repräsentirt die Mehrzahl der Oele, darunter Terpentin-Pomeranzenöl u. s. w. Die zweite Abtheilung enthält Nelken-, Calmus-, Cascarillöl, Patschuli, Cubeben, und die dritte Gruppe wird durch Colophen vertreten. Die drei Klassen sind durch ihre physikalischen Eigenschaften wesentlich von einander unterschieden, wie dies aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich:

Formel	$C_{10}H_{16}$	$C_{15}H_{24}$	$C_{20}H_{32}$
Dampfdichte	4,7	7,1	—
Spec. Gewicht	0,846—0,880	0,904—0,927	0,939
Brechungsindex für A.	1,457—1,467	1,488—1,497	1,508
Dispersion	etwa 0,027	etwa 0,029	0,031
Siedepunkt	160°—176°	249°—260°	315°

Viele der flüchtigen Oele sind Mischungen eines Kohlenwasserstoffes mit einer sauerstoffhaltigen Verbindung; diese letztere Klasse von Körpern ist noch wenig untersucht. Der Verfasser nennt die von ihm aus dem Oele der Citronenblätter und des Wermuths ausgeschiedenen Substanzen obiger Art Citronenöl und Absinthöl. Beide haben die Zusammensetzungsformel $C_{10}H_{16}O$, doch differiren sie sehr bedeutend in ihren Refractions-Aequivalenten, — das für Absinthöl ist 74,5, genau entsprechend der Formel $C_{10}H_{16}O$, während die Zahl für Citronenöl 79,5 ist; der bedeutende Unterschied zwischen den experimentellen und theoretischen Zahlen erinnert an die analoge Unregelmässigkeit in der grossen Phenylgruppe.

Dr. Armstrong: „Ueber Nitrochlorphenole.“ Der Verfasser

*) Diese Berichte IV. 857.

hat einige Versuche angestellt, um das Verhältniss des bei 110° – 111° schmelzenden Dinitrochlorphenols zu seinen Isomeren und zum Nitrodichlorphenol zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde Dinitrophenol durch Behandlung mit Chlor in Gegenwart von Pentachlor-Antimon in Dinitrochlorphenol überführt. Die erhaltene Verbindung schmilzt bei 110° – 111° und ist in allen Beziehungen identisch mit derjenigen, welche durch Nitrirung der Dichlorphenolparasulfonsäure gewonnen wird. Die Nitroverbindung wurde in der üblichen Weise in Amidodinitrochlorphenol verwandelt, welches in langen, gelben Nadeln krystallisirt, bei 100° sein Krystallwasser verliert, und bei 140° schmilzt.

Das Orthonitrophenol kann direct mit Chlor behandelt werden. Das so erhaltene Chlornitrophenol krystallisirt, nach vorangegangener Reinigung, in weissen, seidenglänzenden Nadeln, welche bei 109° – 110° schmelzen, und mit dem von Faust aus Dinitrochlorphenol dargestellten Körper identisch zu sein scheinen. Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Dichlorphenol wurde eine Säure erhalten, deren Kalisalz mit Salpetersäure behandelt ein Dinitrochlorphenol gab, das bei 103° schmilzt und allem Anscheine nach identisch ist mit der von Stenhouse durch die Reaction von Chlorjod auf Pikrinsäure erzeugten Substanz. Das bei 103° schmelzende Dinitrochlorphenol besitzt grosse Aehnlichkeit mit seinem bei 110° schmelzenden Isomern, doch unterscheidet es sich in der Farbe seiner Salze von den Salzen des isomeren Körpers.

In einer späteren Sitzung machte Hr. Armstrong weitere Mittheilungen über diese Phenole. Behandelt man Dichlorphenolsulfonsäure, dargestellt aus Dichlorphenol von Schmelzpunkt 103° , mit Salpetersäure, so erhält man zwei Dinitrochlorphenole mit den bezüglichen Schmelzpunkten $121,5^{\circ}$ und 125° . Reagirt man aber mit Salpetersäure auf das Kalisalz jener Dichlorphenolschwefelsäure, welche durch Einwirkung von Hydrochlorschwefelsäure auf Dichlorphenol entsteht, so wird stets, selbst wenn Temperatur und Concentration variiert werden, das bei $121,5^{\circ}$ schmelzende Nitrodichlorphenol gebildet. Der Verfasser meint, dass die zwei hier erwähnten Phenolschwefelsäuren nicht identisch, sondern bloss isomer mit einander wären; diese Ansicht fände Bestätigung, wenn man andere Sulfoprodukte der Benzolreihe, erhalten bezüglich durch H_2SO_4 und $ClHSO_4$, der Vergleichung unterzöge. Auch von theoretischem Gesichtspunkte ist diese Verschiedenheit in den Resultaten zu erwarten: die Hydrochlorschwefelsäure besitzt bedeutendere Einwirkungs-Energie als chlorfreie Säure, — sie gleicht in Wirkungsweise eher der des Chlors als jener der Schwefelsäure. Schliesslich vermuthet der Verfasser, dass ein directes Verhältniss existire zwischen der, während der Bildung eines Substitutions-Abkömmlings entwickelten, Wärmemenge und der Stellung, welche der entstandene Körper in der isomeren Reihe einnehme.

In Bezug auf das bei 130° schmelzende Dinitrochlorphenol, welches Stenhouse durch Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure erhielt, bemerkte Hr. Armstrong, dass es nicht identisch wäre mit dem von Griess durch Nitrirung von rohem Chlorphenol gewonnenen. Die Amido-Derivate der beiden Verbindungen differirten bedeutend von einander. Der aus rohem Chlorphenol dargestellte Körper ist das bei 110°—111° schmelzende β Dinitrochlorphenol.

Durch Behandlung von Trichlorphenol ist es dem Verfasser gelungen, Trichlorachwefelsäure zu bilden.

Am selben Abende theilte Hr. Bassett Einiges über „Eulit und Dyslit“ mit. Die beiden Substanzen entstehen beim Behandeln von Citraconsäure, erhalten durch trockene Destillation von Citronensäure, mit concentrirter Salpetersäure. Das Produkt ist eine Mischung der krystallinischen Körper Eulit und Dyslit, verunreinigt mit einer geringen Menge eines gelben Oels. Eulit kann, wenngleich schwierig, vom Dyslit durch Alkohol getrennt werden, worin letzterer schwerer löslich als ersterer. Die Analyse der bei 99,5° schmelzenden Eulit-Krystalle führte zur Formel $C_8H_6N_4O_7$. Mit Zinn und Salzsäure behandelt giebt Eulit grosse Mengen Salmiaks, gleichzeitig mit einer geringen Quantität eines in Kalilauge löslichen Theeres. Dyslit besitzt die Formel $C_8H_6N_4O_6$ und krystallisirt in feinen, bei 189° schmelzenden Nadeln. Das erwähnte gelbe Oel, wenn gereinigt durch Destillation in einem Dampfströme, besitzt den charakteristischen Geruch flüchtiger Stickstoffverbindungen, und explodirt beim Erhitzen. Eulit und Dyslit müssen als neutrale Körper bezeichnet werden, wie dies schon Baup bemerkt hat, der die beiden Körper vor bereits 20 Jahren beschrieb.

23. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

1077. J. W. Doble, Tavistock, England. „Gewinnung des Silbers aus seinen Erzen.“ Datirt 24. April 1871.

Die fein gepulverten und gewaschenen Erze werden mit Kochsalz gemengt, geröstet und nach dem Rösten dem gewöhnlichen Amalgamirungsprozesse unterworfen. Die nach dem Ausziehen des Silbers bleibenden Rückstände werden in luftdichten Kammern mit Kohlensäure behandelt; das sich bildende kohlensaure Natron wird durch Auslaugen entfernt und durch Eindampfen der Lösung in festem Zustande erhalten. Die Kohlensäure wird durch das Brennen von Kalkstein erzeugt; der hier gewonnene Aetzkalk wird abgelöscht und durch Einleiten des beim Rösten der Erze entstehenden Chlores zu Chlorkalk verarbeitet.

Der Prozess variirt ein wenig je nach der Natur der das Silber

begleitenden Metalle, ist aber im Ganzen für alle Silbererze wie eben beschrieben.

1084. R. Irvine, Leith, und C. N. Johnson, Newcastle. „Darstellung von Phosphaten.“ Datirt 24. April 1871.

Materialien, welche Phosphorsäure enthalten, werden in Salzsäure gelöst und die Lösung eingedampft, oder aber mit Schwefelsäure versetzt. Dies ist das Wesentliche der Erfindung, — die Patentbeschreibung erwähnt noch einiger Einzelheiten.

1101. F. Claudet, London. „Trennung von Silber und Gold von Kupfererzen.“ Datirt 26. April 1871.

Die Metalle werden in Lösung überführt und der Lösung so viel fein gepulvertes Eisen beigemeugt, dass das Kupferchlorür in das Chlorid verwandelt wird.

1124. J. N. Lambert, Bristol. „Künstliche Litographirsteine.“ Datirt 27. April 1871.

Ein glatt gehobelter Holzblock wird mit einer Mischung von Gelatine, kieselurem Natron und bichromsaurem Kali überzogen, und zum Trocknen dem Sonnenlichte ausgesetzt.

Die für eine solche künstliche Platte erforderliche Tinte ist eine Lösung von Gelatine oder Eiweiss in einer gesättigten Lösung von bichromsaurem Kali, gemischt mit irgend einem beliebigen Farbstoffe.

1136. J. B. Spence und P. Dunn, Manchester. „Düngerbereitung.“ Datirt 28. April 1871.

In einer vom 9. Juli 1870 datirten Patent-Specification *) wird die Darstellung von Alaun aus Rodondo-Phosphat beschrieben. Die Mutterlauge, aus welcher der Alaun sich abgeschieden hat, wird zu Düngzwecken verarbeitet, gemäss der gegenwärtigen Patentbeschreibung.

1179. T. Schwartz, New-York. „Holzessig-Fabrikation.“ Datirt 2. Mai 1871.

Die Specialität der Darstellungsweise besteht im langsamen Erhitzen des Holzes auf 120° C., um den grössten Theil der Feuchtigkeit auszutreiben, bevor die eigentliche Essigdestillation beginnt. Das nach beendigter Operation verbleibende Material ist trocken und hart, für verschiedene Zwecke in den Künsten verwendbar.

*) Diese Berichte IV. 188.

1181. M. A. Clark, London. (Für E. Aubertin, Paris.)
„Oxydation.“ Datirt 3. Mai 1871.

Es bezieht sich dies auf die Oxydation verschiedener Stoffe in Dampfform. Dieselben werden mit Luft gemengt über dunkelrothglühendes Chromoxyd geleitet. Der diesem Oxyde durch den zu oxydierenden Körper entzogene Sauerstoff wird durch jenen der atmosphärischen Luft wieder ersetzt.

1186. J. F. Crease, Eastney. „Firniss für metallische Oberflächen.“
Datirt 3. Mai 1871.

Carbol-, Xylol-, Rosolsäure, oder sonst eine der Theersäuren mit Portlandcement zusammen gerieben, giebt einen vortrefflichen Metallfirniss.

1208. J. Wright, London. (Für P. E. Minor und B. F. Britton, New-York.) „Wasserdichte Mischung.“ Datirt 4. Mai 1871.

Um Tuch und sonstige Stoffe wasserdicht zu machen, werden selbe mit einer Mischung von Terpentin, Ricinus-Oel, Schellack in Alkohol und Glycerin überzogen.

1211. A. P. Vassard, New-Cross. „Dünger.“ Datirt 4. Mai 1871.

Cloakenflüssigkeit oder sonst ein ammoniakhaltiges Abflusswasser wird erst mit Superphosphat und phosphorsaurem Natron, dann mit schwefelsaurer Magnesia und schwefelsaurer Thonerde vermengt.

1215. E. H. Prentice, Stowmarket. „Dünger.“ Datirt 5. Mai 1871.

Das Rohmaterial ist die in der Spence'schen Alaunbereitung zurückbleibende Mutterlauge, welcher kohlensaurer Kalk zugesetzt wird, wodurch Gyps und diphosphorsaurer Kalk niedergeschlagen werden. Der getrocknete Niederschlag kann direkt als Dünger verwendet werden, oder man behandelt ihn vorher mit Schwefelsäure, um Superphosphat zu bilden.

1235. J. Duncan und J. Stenhouse, London. „Reinigung von Zucker.“ Datirt 6. Mai 1871.

Um das im Rohsyrap oder in andern Saccharinlösungen vorkommende Eisen zu entfernen, wenden die Patentinhaber die Schwefelverbindungen der alkalischen Erden an. Natürlich muss von den Sulfiden nur so viel zugesetzt werden, als erforderlich, um das Eisen niederzuschlagen. Ist die zu behandelnde Lösung sauer, so neutralisirt man sie mit Kreide, bevor die Schwefelmetalle zugesetzt werden.

1243. H. Chance, Oldbury. (Für J. Gridley, New-York.) „Concentration von Schwefelsäure.“ Datirt 8. Mai 1871.

Das Patent bezieht sich auf den zur Schwefelsäure-Concentration

erforderlichen Apparat. Er besteht aus mehreren Retorten, stufenweise geordnet in einem schief aufsteigenden Flammenofen. Die Retorten sind miteinander verbunden; die höchstliegende empfängt die wässrige Schwefelsäure, welche, nachdem sie theilweise dichter geworden, in die nächstuntere fließt u. s. f. Die niedrigstliegende Retorte ist im heissesten Theile des Ofens, die höchste im mindest heissen.

Nächste Sitzung: Montag, 12. Februar.

Sitzung vom 12. Februar 1872.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt. Zur Wahl kommen:

1) als einheimische Mitglieder

die Herren;
Berthold Aronheim)
A. Pfeiffer) Berlin;
J. Strakosch)
Wallace)

2) als auswärtige Mitglieder

die Herren:
E. Cohen, Docent, Heidelberg,
Joh. Egyleti, Pesth,
Rud. Fabiny, Ofen,
A. Faust, Dr. phil., Göttingen,
C. Jäger, Chemiker, Offenbach,
B. Kohlmann, Apotheker, Leipzig,
Koloman Rohrbach, Pesth,
H. Weppen, Assistent, Göttingen,

Der Präsident erwähnt, dass sich Hr. Dr. Quesneville, Redacteur des *Moniteur scientifique* brieflich mit dem Wunsche an ihn gewandt habe, die „Berichte“ der Gesellschaft gegen den *Moniteur* einzutauschen und begrüsst dieses Verlangen als ein willkommenes Zeichen, dass in der wissenschaftlichen Presse Frankreichs eine verhältnissmässige Stimmung zur Geltung komme.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

1. Von der Königl. Bayerischen Akademie der Wissenschaften:
 - a) Denkschrift auf Carl Friedr. Phil. von Martius. Von C. F. Meissner;
 - b) Ueber die Entwicklung der Agriculturchemie. Festrede von Aug. Vogel;
 - c) Die Aufgabe des chemischen Unterrichts gegenüber den Anforderungen der Wissenschaft und Technik. Rede von Dr. Emil Erlenmeyer,
 - d) Denkschrift auf Christ. Alfr. Herm. von Meyer Von Carl Alfr. Zittel.

2. Von Hrn. Dr. C. W. C. Fuchs, Prof. in Heidelberg:
 - a) Die künstlich dargestellten Mineralien;
 - b) Die Veränderungen in der flüssigen und erstarrenden Lava.
3. Von der Ferd. Dümmler'schen Verlagsbuchhandlung hier. Der Naturforscher, Jahrgang 1871.
4. Gratis-Beilage zum „Journal für practische Chemie.“ H. Kolbe: Virchow's Schrift „Nach dem Kriege“.
5. Von der Verlagsbuchhandlung Th. Bittkow: S. M. Jörgensen: Siemens & Halske's Alkohol-Messapparat.
6. Festschrift, herausgegeben zur Feier des 50jährigen Jubiläums der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. B.; geschenkt von der Gesellschaft.

Mittheilungen.

24. B. Tollens: Versuch zur Synthese der Parabansäure.

(Eingegangen am 12. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die Arbeiten von Henry*) und von Jacobson und Emmerling**) veranlassen mich, auf einen Versuch zurückzukommen, den ich vor längerer Zeit angestellt habe, angeregt durch die interessante Untersuchung Maly's***) über die Derivate des Thiosinnamin.

Ich habe wässrige Harnstofflösung mit Cyangas gesättigt und einige Zeit sich selbst überlassen, doch blieben in diesen bei gewöhnlicher Temperatur angestellten Versuchen die Substanzen unverändert, und muss der Versuch die Bedingungen der Vereinigung finden lassen, was ich mir hiermit reservire.

Wenn analog dem Thiosinnamin sich auch Harnstoff mit Cyangas verbindet, und das entstehende Dicyamin sich in den entsprechenden Oxalylharnstoff umwandelt, muss man die Parabansäure erhalten.

25. B. Tollens: Ueber das Monoallylin und den Glycerinäther.

(Eingegangen am 12. Febr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Kürzlich ist von Linnemann und v. Zotta†) sowie v. Gegerfelt††) unter dem Namen Glycerinäther eine Substanz beschrieben,

*) Diese Berichte 1871, S. 644.

**) Diese Berichte 1871, S. 947.

***) Zeitschrift für Chemie 1869, S. 258.

†) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8, S. 254.

††) Diese Berichte 1871, S. 919.

welche diese Chemiker für identisch mit dem von mir dargestellten Monoallylin^{*)} halten, obgleich eine deutliche Differenz in der Zusammensetzung sowie Verschiedenheit der Zersetzungen und sonstige Eigenschaften dagegen sprechen. Besonders fällt eine Differenz in den Siedepunkten von 60–70° als unmöglich zu ignorieren, sofort auf.

Von vorn herein war bei v. Gegerfelt's Arbeit ein mit dem meinigen identisches Resultat nicht zu erwarten, denn ich hatte mein Monoallylin aus dem bei Rectification des rohen Allylkohols bleibenden Syrup gewonnen, während v. Gegerfelt die ursprüngliche Mischung von Oxalsäure und Glycerin bei hoher Temperatur weiter destillirt hat. Aus Linnemann's und v. Zotta's Angabe, „Allylkoholrückstand“, ist nicht ersichtlich, ob sie mein Rohprodukt oder das von v. Gegerfelt angewandte benutzt haben, wahrscheinlich jedoch das erstere.

Ich habe, um Gewissheit zu erlangen, aus dem bei Rectification des rohen Allylkohols aus 4 Pfd. Glycerin bleibenden Rückstande von neuem Monoallylin dargestellt, und halte meine vor 2 Jahren gemachten Angaben über dasselbe völlig aufrecht. Neben diesem habe ich jedoch in dem genannten Rückstande auch den Glycerinäther gefunden.

Auf früher angegebene Weise, nämlich durch Destillation, Abscheiden mit Pottasche, auch wohl unter Zusatz von etwas Aetzkali (s. u. Nachweisung von Phenol) und Fractionirung habe ich das Monoallylin als bei 225–240° siedendes, dickes Liquidum abgeschieden und analysirt.

Gefunden	früher gefunden (Mittel mit Ausschluss von III)	berechnet für C ⁶ H ¹² O ³
C 54.	54.25	54.55
H 8.46	8.89	9.09

Das Monoallylin zersetzt sich im Gegensatz zum Glycerinäther (s. u.) theilweise beim Destilliren unter Bildung von Allylkohol und einem dicken Rückstande. Der Allylkohol wurde aus dem Destillat durch Abdestilliren (mit oder ohne Wasser) des flüchtigsten Antheils, Abscheiden mit Pottasche u. s. w. als stechend riechende, bei 90–95° siedende Flüssigkeit^{**)} erhalten, welche mit Jod und Phosphor, Allyljodür und ferner Mercurallyljodür gab. Dieser Allylkohol war vor der Destillation des bei 225–240° siedenden Produktes nicht in demselben vorhanden, da die vorher bei niederer Temperatur übergegangenen Fractionen bei gleicher Behandlung nicht ähnliches lieferten.

Aus den niederen Fractionen des von mir untersuchten Allylkohol-Rectificationsrückstandes habe ich Glycerinäther erhalten.

^{*)} Ann. Chem. Pharm. 156. S. 149.

^{**)} Ferner eine bei 81–84° siedende, in Wasser nicht lösliche Flüssigkeit.

Fast die ganze Menge des zuerst bei 165—180° siedenden Antheils geht nach wenigen Destillationen constant bei 169—172° über, wie Linnemann und v. Zotta sowie v. Gegerfelt gefunden haben, und zeigte die Zusammensetzung $C^6H^{10}O^3$.

	Berechnet	Gefunden
C	55.38	55.37
H	7.69	7.83

Der Glycerinäther ist eine farblose, fast geruchlose, mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbare Flüssigkeit. *)

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird er zuerst wenig verändert, beim Concentriertwerden der Flüssigkeit tritt jedoch bald Gelbfärbung und Entwicklung scharf reizender, ammoniakalische Silberlösung stark reducirender Dämpfe ein.

Das Entstehen des Monoallylins ist leicht zu erklären. Da es sich aus der Allylkohol liefernden Glycerinmischung nur bei Gegenwart von Salzsäure oder Salmiak bildet, **) so entsteht erst Monochlorhydrin, welches sich dann mit Allylkohol zu Monoallylin und Salzsäure umsetzt, letzteres bildet dann von neuem Monochlorhydrin u. s. w. Das Monoallylin, bei 225—240° flüchtig, geht mit dem Allylkohol über und bleibt bei Rectification desselben wenigstens zum Theil unzersetzt zurück.

Das Monoallylin, die Allylgruppe enthaltend, verbindet sich mit Brom, und dies Verhalten kann als gutes Unterscheidungsmittel zwischen ihm und dem Glycerinäther wie auch dem Glycerin dienen. Beim Eintröpfeln von Brom in eine wässrige Lösung von Monoallylin (1 Theil zu 6 Theilen Wasser) findet Entfärbung und Erwärmung statt, und es scheidet sich ein Oel ab, welches mit Natron und Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, nicht erstarrt. Da weitere Reinigung unthunlich schien, wurde es direct analysirt und gab 52,59 pCt. Brom, was nahe genug mit den von der Formel $C^6H^{12}Br^2O^3$ geforderten 54,80 pCt. übereinstimmt, um zu beweisen, dass 2Br angelagert sind.

Glycerinäther reagirt in wässriger Lösung nicht auf Brom, der erste Tropfen Brom. färbt die Lösung roth, und es entsteht keine Oelausscheidung. Der wasserfreie Glycerinäther dagegen wird unter Bromwasserstoff-Bildung angegriffen.

Aus den bei trockner Destillation des Oxalsäure-Glycerinrückstandes enthaltenen Flüssigkeiten hat v. Gegerfelt das Monoallylin nicht abscheiden können, und zu ähnlichem Resultate bin ich gleich

*) Nach Linnemann und v. Zotta löst sich der Glycerinäther erst in 20 Theilen Wasser; bei Uebereinstimmung der sonstigen Eigenschaften ist jedoch wohl nicht an Identität zu zweifeln, und jede Abweichung auf Beimengung eines fremden, schwerer löslichen Produktes zu schieben.

**) Ann. Chem. Pharm. 156, S. 131.

falls gelangt. Das bei 280—290° erhaltene Destillat wurde durch Abscheiden mit Pottasche und Destilliren gereinigt, und ergab etwas Glycerinäther, worauf bei 210° der sehr dicke Niederschlag so stark zu schäumen und zu verkohlen begann, dass ich die Destillation unterbrach.

Durch diese Versuche glaube ich die Existenz und die Eigenschaften des Monoallylins von neuem festgestellt zu haben. Ob zwischen ihm und dem Glycerinäther ein genetischer Zusammenhang besteht, müssen weitere Untersuchungen mit grossen Mengen Materials lehren.

In der oben angeführten Abhandlung haben Linnemann und v. Zotta unter dem Titel „Phenol und Glycerin“ Beobachtungen mitgeteilt, nach welchen sie einen neuen einfachen Uebergang aus der Fettsäuregruppe in die aromatische aufgefunden haben. Hierdurch veranlasst, habe ich die bei Darstellung des Allylalkohols sich ergebenden Nebenprodukte auf die Gegenwart von vielleicht entstandenem Phenol geprüft.

Falls Phenol vorhanden war, musste es sich in dem von mir untersuchten Rectificationsrückstande finden, und in der That erhielt ich durch Schütteln des gegen 180° siedenden Produktes mit Pottasche und Aetzkali, Uebersättigen dieser Lauge mit Schwefelsäure und Abdestilliren eine Flüssigkeit, in welcher sich nach dem vortrefflichen Verfahren von Landolt*) sehr geringe Mengen Phenol genau nachweisen liessen, indem die mit Bromwasser abgeschiedenen mikroskopischen Nadelchen mit Natriumamalgam u. s. w. behandelt, sehr deutlichen Phenolgeruch und Färbung mit Eisenchlorid ergaben.

Die höher siedenden Fractionen des Monoallylins gaben keine oder höchst zweifelhafte Reactionen auf Phenol, und ebenfalls negative die unterhalb 195° abdestillirte Ameisensäure, sowie die mit Kali aus dem rohen Acrolein-haltigen Allylalkohol sich abscheidende Harzmasse.

Was das Erhitzen des Glycerinäthers mit Kali betrifft, bin ich nicht zur Klarheit gekommen; mit Kalilösung erhielt ich nur zweifelhafte Resultate, mit festem Kali dagegen schien sich etwas Eisenfärbendes gebildet zu haben.

Endlich habe ich auch das als Nebenprodukt erhaltene Acroleinharz mit Kali verschmolzen, und kann Hlasiwetz und Barth's Beobachtungen**) bestätigen. Es bildet sich ein Eisenchlorid violett-roth färbender, in Wasser sehr löslicher Körper, der sich mit Aether

*) Diese Berichte 1871, S. 770.

**) Ann. Chem. Pharm. 189, S. 82.

den Lösungen entziehen lässt und im Geruch auffallend an Resorcin erinnert, jedoch nicht krystallisirt. Phenol konnte nicht nachgewiesen werden.

Ob solche Ueberführungen von Glycerin in aromatische Verbindungen so bedeutsam sind, wie die bekannten Bildungen von Mesitylen und Uvitinsäure aus Aceton und Brenztraubensäure, sei dahingestellt.

Zum Schluss möchte ich vor einer Folgerung warnen, welche Linnemann^{*)} aus dem bis jetzt freilich nur projektiven Versuch, das salpetersaure Allylamin in Alkohol überzuführen, zu ziehen gedenkt, um die Lagerung des Allylalkohols festzustellen, indem ihm dieselbe zweifelhaft scheint, trotz der Nichthydrogenisirung desselben (deutet auf doppelte Bindung des Kohlenstoffs), Nichtentstehung von Essigsäure bei der Oxydation (Beweis für Abwesenheit von Methyl), und der Bildung von Bibrompropionsäure bei Oxydation des Allylalkoholbromürs (Existenz von CH^2OH im Allylalkohol).

Nach Linnemann würde die Entstehung des gewöhnlichen Allylalkohols bei Zersetzung des salpetersauren Allylamins schon auf die Existenz einer Methylgruppe in demselben deuten, denn nach ihm enthalten die auf bezeichnete Weise entstehenden Alkohole sicher diese Gruppe CH^3 , wenn eine solche Lagerung irgendwie möglich ist. — Allylamin von der Constitution, wie die meisten Chemiker sie annehmen, d. h. $\text{CH}^2::\text{CH}\dots\text{CH}^2\dots\text{NH}^2$, müsste nach ihm entweder einen neuen Methyl haltenden Allylalkohol oder isomere Körper wie Propylenoxyd oder Propylaldehyd liefern.

Wenn es erlaubt ist, über solche noch nicht ausgeführte Reactionen weitere Reflexionen anzustellen, so wäre es die Frage, warum unter den Isomeren auch der bekannte Allylalkohol selbst aufgeführt ist, der freilich nicht die Methylgruppe enthält, in den sich jedoch jene anderen umgewandelt haben können in Folge der Tendenz zur doppelten Bindung des Kohlenstoffs.

Mir scheint die vorgeschlagene Reaction; so interessante Ergebnisse sie auch liefern mag, zur Entscheidung der angeregten Frage gar keine Beweiskraft zu besitzen.

^{*)} Ann. Chem. Pharm. 160, S. 251.

26. G. Münder und B. Tollens: Ueber die Bibrompropionsäure.
(Eingegangen am 12. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In Verfolgung der vorläufig angekündigten*) Oxydation des Allylalkoholbromürs und Bildung von Acrylsäure aus der entstehenden Säure sind wir zu einigen Resultaten gelangt, welche wir, obgleich unvollständig, veröffentlichen möchten, da der Eine von uns während einiger Zeit an Fortsetzung derselben verhindert sein wird.

Allylalkoholbromür, entweder völlig rein von 210—214° Siedepunkt, oder nur durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, giebt beim gelinden Erwärmen mit Salpetersäure von 1,4—1,48 spec. Gew. neben rothen Dämpfen und einem braunen aus zwei Schichten bestehenden Destillate, entweder bei schwächerer Säure Krystalle von Bibrompropionsäure oder bei stärkerer ein Oel, welches mit kaltem Wasser gewaschen und dann im Wasserbade getrocknet, erstarrt**).

Die so erhaltene Säure lässt sich durch Krystallisation aus Salpetersäure oder durch wiederholtes Schmelzen und Pressen reinigen, und zeigt die Zusammensetzung $C^3H^4Br^2O^2$, also einer zweifach gebromten Propionsäure. Sie bildet Krystalle, welche den schiefwinkligen Systemen angehören, und zwei ganz verschiedene, willkürlich durch Berührung mit zurückgehaltenen Portionen wieder zu erhaltende Formen zeigen, deren eine in durchsichtigen Rhomben, die andere in mehr säulenförmigen Krystallen anschießt. Der Schmelzpunkt liegt bei 64—64,5°. Sie siedet unter theilweiser Zersetzung bei 220 bis 240°. In Wasser und Aether ist sie sehr leicht löslich. Ein Theil Aether löst bei 10° 3,04 Theile Säure.

Nach dem Schmelzpunkt halten wir die Säure für identisch mit der von Friedel aus Propionsäure erhaltenen Bibrompropionsäure***), welche nach ihm bei 65—70° schmilzt. Sie muss also wie jene die Gruppe CO^2H enthalten, folglich muss im Allylalkoholbromür dies sich in Carboxyl umwandelnde Glied CH^2OH existiren, und nach früher veröffentlichten Versuchen halten wir das Allylalkoholbromür für $CH^2Br \dots CHBr \dots CH^2OH$ und die Bibrompropionsäure für $CH^2Br \dots CHBr \dots COOH$.

Zu näherer Vergleichung mit den entsprechenden, aus der Friedel'schen Säure darzustellenden Derivaten haben wir Salze und Aether unserer Säure bereitet. Beim Zusammenbringen mit Basen begegnet man Schwierigkeiten, indem grosse Neigung zur Entatehung

*) Diese Berichte 1871, S. 806.

***) Das Allylalkoholbromür löst sich zuerst in der starken Säure, um sich gleich darauf als Oel abzuscheiden, wohl ein Dibromnitrin darstellend (Henry, diese Berichte 1870, S. 847.

****) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 2, S. 72.

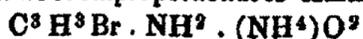
von Brommetall vorhanden ist, was bei Bildung der Aether weniger stattfindet.

Das Silbersalz $C^3H^3Br^2AgO^2$, durch doppelte Zersetzung erhalten, ist ein unter dem Mikroskop krystallisirter, fast weisser Niederschlag

Das Bleisalz, auf ähnliche Weise mit Bleiessig erhalten, ist ein basisches Salz.

Das Kalium-, Natrium-, Calcium-, Baryumsalz suchten wir durch Sättigen der Säure mit den entsprechenden Basen und Verdunsten über Schwefelsäure zu erhalten, doch lieferte nur das Kaliumsalz Tafeln, deren Analyse die Formel $C^3H^3Br^2KO^2$ bestätigt. Es bildet sich in den meisten Fällen sogleich Brommetall, und allmählig scheiden sich sogar flockige Massen ab, deren Analyse noch zu keinem Resultat geführt hat.

Ammoniumsalz. Beim Leiten von Ammoniak durch eine concentrirte wässrige Lösung der Säure scheiden sich Blättchen ab, welche nach der Analyse amidobrompropionsaures Ammoniak



zu sein, jedoch leicht Ammoniak zu verlieren scheinen.

Besser als die Darstellung der Salze gelingt diejenige der Aether mittelst Einleiten von Salzsäure in die Lösung der Säure in dem betreffenden Alkohol.

Der Methyläther $C^3H^3Br^2(CH^3)O^2$ ist ein schwach fruchtartig riechendes Liquidum von 203° Siedepunkt und der obigen Zusammensetzung.

Der Aethyläther $C^3H^3Br^2(C^2H^5)O^2$ riecht schwach nach Aepfeln, siedet bei $211-214^\circ$ und besitzt das spec. Gew. 1,79 bei 0°

Der Allyläther $C^3H^3Br^2(C^3H^5)O^2$ ist den vorigen ähnlich, riecht wenig stechend, Siedepunkt $215-220^\circ$. Spec. Gew. bei 0° 1,843.

Als Nebenprodukt bei der Oxydation haben wir Oxalsäure nachgewiesen, ferner destillirt während derselben ein Oel, welches salpetrige Dämpfe absorhirt enthielt, nach wiederholtem Destilliren jedoch bei $215-220^\circ$ siedete, in der Kälte erstarrte und bei 16° schmolz. Hierdurch und durch die Analyse erwies es sich als Allyltribromür, welches wohl nicht nur durch Vereinigung von, dem Allylalkoholbromür beigemengtem Allylbromür, mit durch die Oxydation in Freiheit gesetztem Brom entstanden war.

Vorausgesetzt, dass unsere Säure sich auch bei fernerer Untersuchung als identisch mit der Friedel'schen erweist, ist hierdurch bewiesen, dass auch jene die Constitution $CH^2Br \dots CHBr \dots COOH$ besitzt und dass bei Bromirung der Monobrompropionsäure das zweite Bromatom sich nicht neben das erste lagert, sondern an das von ihm entferntere Kohlenstoffatom.

27. A. Schukoffsky: Zur Analyse der Frauenmilch.

(Eingegangen am 15. Februar.)

Zur Analyse der Milch sind viele Methoden empfohlen und möglich; es giebt keine andere Flüssigkeit eines thierischen Körpers, für deren Analyse so viele Methoden der Untersuchung da wären. Ungeachtet dessen sind diese Methoden nicht immer hinreichend, besonders bei der Untersuchung der Frauenmilch. Die Frauenmilch, da sie weniger als andere Milcharten untersucht ist, verursacht mehr Mühe bei ihrer Analyse, als die Milch sämtlicher anderen Thiere. Lange Zeit hielt man die Frauenmilch für eine im chemischen Sinne der Milch anderer Thiere ähnliche Flüssigkeit, welche sich von diesen nur durch die relative Menge ihrer Bestandtheile unterschiede; aber die nähere Bekanntschaft mit der Frauenmilch bewies dass das Casein derselben sich chemisch von dem Casein sämtlicher anderer Thiermilcharten unterscheidet, wie aus den Untersuchungen Biddert's zu ersehen ist. Aus den Untersuchungen desselben Autors*) ergab sich dass die Frauenmilch nicht, wie die sämtlicher anderer Thiere, durch jedes Reagens gerinnt. Diese Ungerinnbarkeit der Frauenmilch vereitelt sämtliche Methoden, die zur Analyse anderer Milch angewandt werden. So zum Beispiel ist es sehr leicht, vermöge der Methode von Hoppe-Seyler das Casein der Kuhmilch durch Kohlensäure zu bestimmen; sehr schwer hingegen bei der Frauenmilch. Erstere gerinnt sogleich und gestaltet sich, sobald man auf bekannte Weise Essigsäure hinzufügt und Kohlensäure hindurchleitet zu einer sehr gut filtrirbaren Flüssigkeit. Die Frauenmilch hingegen lässt keine Gerinnung zu, weder durch Hinzufügung von Essigsäure, noch durch Hindurchleiten von Kohlensäure, und obgleich die damit behandelte Flüssigkeit sich anfangs filtriren lässt, so ist dennoch das Filtrat trübe, und wenn es auch binnen kurzer Zeit klarer wird, so erfolgt dies so zögernd, dass zur völligen Filtration ein oder zwei Tage erforderlich sind.

In den „medizinisch-chemischen Untersuchungen von Hoppe-Seyler ist eine andere Methode von Tolmatscheff für die Caseinabcheidung in der Frauenmilch vorgeschlagen,**) nämlich die durch Uebersättigung der Milch mit Bittersalz. Allein auch durch diese Methode gelang es mir nicht, einen guten Erfolg zu erzielen, ebenso schlug es bei Biddert, der von derselben Methode Gebrauch machte, fehl.***)

*) Untersuchungen über die chemischen Unterschiede der Menschen- und Kuhmilch. Inaug.-Dissert. von Ph Biddert. Giessen 1869.

***) Medizinisch-chemische Untersuchungen, herausgegeben von Hoppe-Seyler. 2. Heft. 1867. S. 272.

***) a. a. O. S. 29.

Auf ähnliche Weise giebt es für die Milchfettbestimmung zwar viele, aber gleichfalls nicht zulängliche Methoden. Als die beste von ihnen wird die Haidlen'sche angenommen, welche darin besteht, dass man in ein bestimmtes Quantum Milch eine gewisse Menge von Gyps schüttet, die Mischung trocknen lässt, zerreibt und dann mit Aether behandelt. Jedoch auch dadurch wird diese Mischung noch nicht ganz von dem Fette befreit, wie schon Biddert den Beweis dafür liefert.^{*)} Uebrigens wies bereits Trommer auf die Unbequemlichkeit des Gypses zur Analyse der Milch hin^{**)} und empfahl dagegen den Gebrauch des Marmors. Allein weder Gyps noch Marmor gaben uns die Möglichkeit, die mikroskopischen Fettkügelchen von ihrer Caseinhülle zu befreien, um dem Aether, welcher zur Auflösung des Fettes dient, Zugang zu verschaffen. Daher ist zur Bestimmung des Fettes die Methode von Hoppe-Seyler sehr vorzuziehen. Diese besteht darin, dass man zu dem gegebenen Quantum Milch eine Aetzkalklösung hinzufügt, wodurch die Auflösung des Caseins bezweckt wird und alsdann das dadurch befreite Fett, in dem hinzugefügten Aether aufgelöst, emporsteigend die oberste Schicht der Flüssigkeit bildet, so dass es sehr leicht entfernt werden kann. Ein Fehler dieser Methode besteht darin, dass das Aetzkali durch den in der Milch enthaltenen Zucker eine bräunliche Färbung der Aether-Fettschicht bewirkt, in welcher nicht allein das Fett, sondern auch die durch Aetzkali zersetzten Milchezuckerprodukte suspendirt sind, was auf das Resultat der Analyse von üblem Einfluss ist; überdies bewirkt auch eine solche Aetzkalklösung eine Veränderung des Fettes selbst.

Wenn man die Einwirkung des Aethers auf Frauenmilch verfolgt, bemerkt man, dass, wenn man in Frauenmilch eine der Quantität entsprechende Menge Aethers bringt und die Mischung durchrührt, die Milch, falls sie frisch ist, sich nicht mit dem Aether vereinigt, sondern nur dann sich mit dem Aether zu einer homogenen Flüssigkeit gestaltet, wenn man sie entweder anhaltend durchrührt oder wenn sie nicht frisch ist, sondern die Brustdrüsen bereits einige Tage verlassen hat. Eine solche, durch die Vereinigung der Milch mit dem Aether entstandene Masse, zeigt sich dick halbdurchsichtig und frischgekochtem Stärkekleister ähnlich. Lässt man nun diese Mischung einige Tage stehen, so bilden sich darin zwei Schichten: eine obere, dicke, dem abgekühlten Stärkekleister ähnliche, und eine untere wässrige, opalisirend-durchsichtige. Je länger die Mischung in diesem Zustande gehalten wird, desto kleiner und dicker wird die obere Schicht und desto grösser und durchsichtiger die untere.

Giesst man zu der Mischung eine hinreichende Menge starker:

^{*)} a. a. O. S. 45.

^{**)} Die Prüfung der Kuhmilch etc. Trommer, Berlin, 1859, S. 4.

Alkohols (90—96 $\frac{f}{f}$), so gerinnt sie schnell und es entstehen in ihr weisse Flocken von geronnenem Casein, welche sich an dem Boden des Gefässes absetzen, das Fett aber schwimmt je nach seiner Menge auf der Oberfläche tropfenförmig, fettaugenartig, oder, wenn sein Gehalt in der Milch sehr gering war, ganz unsichtbar.

In Folge des genannten Verhaltens des Aethers und Alkohols zur Frauenmilch machte ich von diesen chemischen Reagentien zur Bestimmung des Fettgehaltes in der Frauenmilch Gebrauch, und zwar setzte ich zu 20—25 CC. Milch 20—25 CC. (oder 18—20 Grm.) Aether hinzu, durchrührte das Gemisch und vermengte es mit 30—35 CC. starken Alkohols (oder ich bediente mich einer schon fertigen Mischung aus Aether und Alkohol, und goss darein eine bestimmte Milchmenge). Als nun das Casein zur Gerinnung gelangte, liess ich dieses Gemisch einige Stunden (etwa 10—24) stehen; nachdem nun das Gemisch 24 Stunden und mehr in diesem Zustande gestanden hatte, schied sich auf dem Boden und an den Wänden des Gefässes Milchzucker in Form durchsichtiger, glänzender, gutgeformter, kleiner Krystalle ab. Wenn ich nun dieses Gemenge filtrirte, blieben die Caseinflocken und Zuckerkristalle, wenn letztere da waren, auf dem Filter; dieses wusch ich sorgfältig mit wasserfreiem Aether und starkem Alkohol, worauf das nachher auf dem Filter allein zurückbleibende Casein in getrocknetem Zustande pulverförmig, mehlähnlich erschien; nun wurde vom Filtrat auf dem Wasserbad der Aether abdestillirt; dann brachte ich die Flüssigkeit in eine Glasschale und stellte sie auf ein Wasserbad, um erstere vom Alkohol zu befreien, musste aber damit sehr vorsichtig umgehen, um ein starkes Sieden und Aufbrausen zu vermeiden. Diese Verdunstung setzte ich so lange fort, bis ich mich mittelst des Geruches von der gänzlichen Verdunstung des Alkohols überzeugte wonach die Flüssigkeit einen specifischen, nicht widrigen Geruch annahm. Gleich darauf brachte ich die abgekühlte Flüssigkeit, wiederum mit Aether vermengt, in einen mit Hahn versehenen Glastrichter, wo sich das Fett, mit dem Aether verbunden, von der Flüssigkeit trennte, und in ein vorher dazu tarirtes kleines Bechergläschen gebracht wurde. Hier erfolgte nun die völlige Verdunstung des Aethers, worauf ich das im Bechergläschen übrig gebliebene reine Fett in ein Luftbad von 100° C. zum Trocknen brachte und so auch schliesslich die in der behandelten Milch eingeschlossene Fettmenge bestimmen konnte.

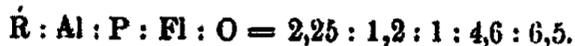
28. C. Bammelsberg: Ueber den Amblygonit von Montebias.
(Vorgetragen vom Verf.)

Im 20. Bande der *Annales des Mines* (1871) befindet sich eine Abhandlung: *Mémoire sur un nouveau fluophosphate de Montebias (Creuse)* von Moissenet, Professor an der *Ecole des Mines*

Das betreffende, angeblich neue Mineral, welches auf Zinnstein führenden Gängen im Granit vorkommt, ist derb, weiß, röthlich oder violett, schmilzt beim Glühen, und enthält nach der Analyse des Genannten:

Phosphorsäure . . .	22,44
Thonerde	39,32
Lithion	6,69
Natron	6,89
Kalk	2,06
Fluor	27,49
	<hr/>
	104,89.

Verwandelt man Ca in sein Aequivalent von R. so ist das Atomverhältniß von



Moissenet corrigirt dasselbe zu 2 : 1 : 1 : 4 : 4,5 und giebt eine Formel, welche 27,26 Phosphorsäure, 39,70 Thonerde, 6,80 Lithion, 7,48 Natron, 1,65 Kalk und 29,16 Fluor voraussetzen würde. Dafs der Phosphorsäuregehalt um fast 5 pCt. geringer gefunden ist, scheint den Verfasser nicht zu beirren, ebenso wenig als die Annahme $Fl : O = 8 : 9$, während die Analyse 8 : 11,3 ergibt; er ist im Gegentheil von der Richtigkeit seiner Formel so fest überzeugt, dafs er das Molekül der Verbindung construirt, auf einer beigefügten Kupfertafel zwei Durchschnitte desselben abbildet und daraus sogar die Spaltungsrichtungen bis auf die Sekunde berechnet

Bei dem Versuche, Moissenet's Analyse zu berechnen, bemerkt man bald, dafs sie zu keinem irgend wie wahrscheinlichen Ausdruck führt, und dies ist leicht zu begreifen, denn sie ist vollkommen falsch.

Wir kennen seit langer Zeit in Deutschland ein Mineral, welches dieselben Elemente enthält: den von Breithaupt entdeckten Amblygonit von Penig und von Zinnwald. Nachdem Berzelius im Jahre 1820 die qualitative Natur desselben und seinen bedeutenden Lithiongehalt dargethan hatte, machte ich im Jahre 1845 Versuche bekannt, aus welchen die quantitative Zusammensetzung des Amblygonits folgte*). Wäre Moissenet's Analyse richtig so hätte

*) Poggend. Ann. 64, 266.

das französische Mineral freilich eine ganz andere Zusammensetzung.

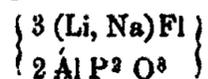
Ich habe mich mit dem Mineral von Montebbras sehr eingehend beschäftigt, denn obwohl ich sehr bald seine wahre Natur erkannte, suchte ich doch durch wiederholte Versuche die analytischen Methoden, welche in solchen Fällen anzuwenden sind, einer Prüfung zu unterwerfen. Erst auf Grund der so gemachten Erfahrungen halte ich mich für berechtigt, zu erklären: Das Mineral von Montebbras ist Amblygonit, und setze hier die Resultate des Vergleichs wegen nebeneinander:

Amblygonit.

	von Penig	von Montebbras
Phosphorsäure	48,00	48,55 (Mittel von 4 Ver- suchen)
Thonerde	36,26	36,36
Lithion	6,68	7,96
Natron	3,29	0,93
Kali	0,43	0,40
Fluor	9,44 *)	10,06
	<u>104,10</u>	<u>104,36</u>

Eine Revision der älteren Versuche wird zeigen, ob das deutsche Mineral wirklich natronreicher ist.

So viel steht indessen fest, dass beide identisch sind, und da das Atomverhältniss R:Al:P:Fl:O nahe = 3:2:2:3:16 ist, so schlage ich für den Amblygonit die Formel



vor.

Es ist kaum nöthig zu bemerken, dass beide Abänderungen in der Structur und im V. G. ganz übereinstimmen. Jene lässt nach Des Cloizeaux, welcher vor mehreren Jahren den A. von einem neuen Fundort, Hebron im Staate Maine, untersuchte, auf das eingliedrige System schliessen; die beiden Hauptspaltungsrichtungen, bei diesem = 105°, bei dem sächsischen = 106° nach Breithaupt, ergeben bei dem von Montebbras nahe dieselben Werthe (105° Des Cloizeaux, 107° nach meinen Messungen). Hiermit stimmt auch das optische Verhalten, und die Abweichungen, welche der Letztgenannte bei dem französischen Mineral beobachtet hat, sind ähnlicher Art, wie sie bei Topas, Glimmer etc. vorkommen.

Ohne hier ausführlich auf eine Kritik der Methoden einzugehen, welche wir für die Scheidung von Thonerde, Phosphorsäure und Fluor besitzen, will ich bloß bemerken, dass die besten Resultate hinsichtlich der beiden ersten erlangt werden, wenn man sich des von

*) Nach einer neueren Bestimmung.

mir früher schon empfohlenen Verfahrens bedient, die schwefelsaure Auflösung mit schwefelsaurem Kali (oder Ammoniak) und Alkohol zu behandeln. Die abgeschiedenen Salze sind frei von Phosphorsäure, und im Filtrat findet sich keine Thonerde, denn Ammoniak bringt in demselben keine Fällung hervor. Es ist nicht richtig, dass man hier nach zu wenig Phosphorsäure erhalte, weil ein Theil bei der Thonerde bleibe.*)

Auch durch Molybdänsäure erhält man die Phosphorsäuren sehr genau, muß aber auf die Bestimmung der Thonerde verzichten.

Durch Glühen mit Kieselsäure und kohlensaurem Alkali etc. habe ich immer eine Thonerde erhalten, welche nicht frei von Phosphorsäure war.

Außerst schwierig ist die Bestimmung des Fluors. Am einfachsten ist es, die Substanz mit Kieselsäure stark zu glühen, der Verlust besteht aus Fluorkiesel. Allein alle Versuche, letzteren durch Schwefelsäure auszutreiben, und in dem von Fresenius construirten Apparat aufzufangen, sind vergeblich, weil zur Zersetzung eine Temperatur erforderlich ist, bei welcher die Schwefelsäure siedet.

Vor einigen Tagen kam mir die Notiz zu**), dass auch Prof. v. Kobell das Mineral von Montebraz als Amblygonit erkannt, und darin 45,9 Phosphorsäure, 35,5 Thonerde, 6,7 Litbion, 5,3 Natron und 9,0 Fluor gefunden habe.

29. C. Bischoff: Ueber die Einwirkung des Chlors und Broms auf Blausäure in alkoholischer Lösung.

(Aus dem Berliner Univ. Laboratorium LXXXIX; vorgef. vom Verf.)

Hr Prof. Hofmann theilte im Julibest 1870 die anfänglichen Ergebnisse einer von mir auf den Rath des Hrn. A. Pinner unternommenen Untersuchung mit, über die Einwirkung des Chlors auf alkoholische Blausäure, die damals der Zeitverhältnisse wegen nicht zum Abschluss gebracht werden konnte.

Im Folgenden lege ich der Gesellschaft die Resultate der Arbeit vor, die sich auch auf die Einwirkung des Broms unter gleichen Bedingungen ausgedehnt hat.

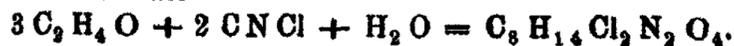
Stenhouse***) fand vor 30 Jahren, dass beim Einleiten von Chlor in eine alkoholische Lösung von Cyanquecksilber eine heftige Einwirkung statt hat. Unter beträchtlicher Temperaturerhöhung schieden sich bald allmählig, bald plötzlich Krystalle von Chlorammonium ab,

*) H. Rose anal. Chemie. 6. Aufl. 2, 547.

**) Sitzungsber d. bair. Akad. v. 8. Febr. d. J.

***) Ann. Chem. Pharm. XXX, 98.

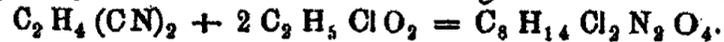
gleichzeitig wurde unter heftigem Aufbrausen Kohlensäure entwickelt. Wurde dann der Chlorstrom unterbrochen und die fast zu einem Krystallbrei gestehende Masse mit Wasser versetzt, so löste sich der Salmiak bei gelindem Erwärmen und es schied sich eine, in weissen, langen Nadeln anschliessende Substanz aus, die durch Waschen mit kaltem Wasser von überschüssiger Salzsäure und Chlorquecksilber befreit wurde. Die gleiche Verbindung erhielt Stenhouse beim Einleiten von Chlorgas in Alkohol, der mit dem Dampf starker, wässriger Blausäure gesättigt war, unter sonst ganz dem ersten Versuche analogen Erscheinungen. Der Schmelzpunkt dieses Körpers lag bei 120° . Seine Zusammensetzung wurde durch die Analyse als der Formel $C_8 H_{14} Cl_2 N_2 O_4$ entsprechend gefunden. Liebig*) erklärte den Körper als eine Verbindung von Aldehyd, Chlorcyan und Wasser, nach den Verhältnissen



Da sich diese Auffassung der Verbindung mit unseren jetzigen Anschauungen kaum noch vereinbaren lässt, so beschloss ich aus etwaigen Spaltungsproducten des Körpers seine Constitution zu ermitteln, besonders da von andern Forschern andere Ansichten über die Constitution aufgestellt worden sind. Gmelin**) sieht ihn als eine Verbindung von Chlorcyan mit Ameisensäureäther an, indem er die Formel halbirt und ein H-Atom weniger darin annimmt, was die analytisch gefundenen Werthe der Zusammensetzung nicht wesentlich beeinflusst. Die Verbindung wäre dann



Berzelius***) nimmt an, dass der Körper als eine Verbindung von Cyanäthylen und dem Aether der chlorigen Säure aufzufassen sei:



Da von diesen Anschauungen nur die zweite einige Wahrscheinlichkeit zu haben schien, so wurde ein Versuch gemacht, ob Chlorcyan direct auf Ameisensäureäther einwirken würde. Der Versuch blieb erfolglos, wie ja auch die von Aimé einst beobachtete directe Vereinigung von Chlorcyan und Aether durch die Entdeckung des Allophansäureäthers von Liebig und Wöhler völlig in Abrede gestellt worden ist.

Bei der Wiederholung der Darstellung des Stenhouse'schen Körpers führte gleich beim ersten Versuch der Zufall zur Auffindung einer neuen Verbindung, obgleich die Bildungsbedingungen denen von Stenhouse ganz gleich gegeben waren. In stark blausäurehaltigen Alkohol wurde unter fortwährender Abkühlung in Schneewasser Chlor

*) Eodem loco.

**) Gmelin, Lehrbuch IV. 776.

***) Jahresber. 23. 523.

geleitet. Am zweiten Tage, bei langsamem Chlorstrom, setzten sich am Boden des Kolbens, in dem sich die Blausäure befand, Salmiakkrystalle ab, die sich bis zu einem bestimmten Grade der Sättigung mit Chlor, von Tage zu Tage vermehrten, bis unter heftigem Aufbrausen die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei gestand unter Entweichen von Kohlensäure und unzersetztem Chlorcyan. Auf Zusatz von Wasser schied sich, ganz wie Stenhouse dies beobachtet hatte, bei gelindem Erwärmen eine weisse, leicht in prachtvollen, seideglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung aus. Die Schmelzpunktbestimmung ergab als Schmelzpunkt 147° . An eine Verunreinigung des Körpers mit etwaigen Nebenproducten konnte nicht gedacht werden, da dieselben den Schmelzpunkt nur erniedrigt hätten.

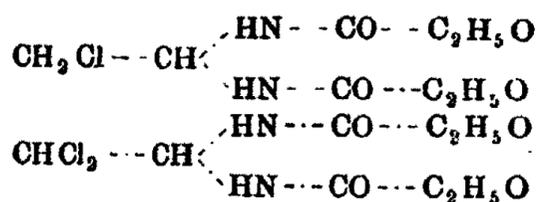
Die Analyse führte zu folgenden Resultaten:

	Theorie:		Gefunden:		
C_9	= 96	40,26	40,5	40,63	
H_{15}	= 15	6,29	6,3	6,32	
Cl	= 35,5	14,88	14,71	14,91	
N_2	= 28	11,7	11,61	11,76	11,69
O_4	= 64	26,87			
		<u>238,5</u>			
		100,00.			

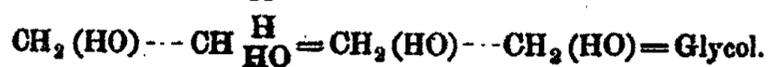
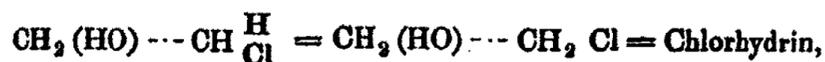
Mit der Auffindung der Verbindung $C_9H_{15}ClN_2O_4$, die sich von dem Stenhouse'schen Körper nur durch den Mehrgehalt eines H-Atoms und Mindergehalt eines Cl-Atoms unterscheidet, war die Frage, ob dem Stenhouse'schen Körper die halbrite oder die angenommene Formel zukomme, gelöst. Der neue Körper ist dem schon bekannten in seinen Eigenschaften sehr ähnlich, doch krystallisirt er in schöneren, längeren, auch bedeutend weicheren Nadeln, als der Dichlorkörper. Wie dieser ist er leicht löslich in Aether und Alkohol, aus dem er durch Wasser ausfällbar ist. Die heiss gesättigte Auflösung in Alkohol trübt sich auf Zusatz von kochendem Wasser milchig, bei allmählichem Erkalten krystallisirt er in langen Nadeln aus, die beim Schmelzen theilweise sublimiren. Eine Dampfdichtebestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da sich der Körper in der in Anilindampf erhitzten Barometerleere unter Zurücklassung eines klebrigen Syrups theilweise zersetzte. Bei oftmals wiederholten Versuchen stellte sich heraus, dass man in der Bildung des einen oder des andern Körpers mehr oder minder dem Zufall ausgesetzt ist. Ihre Entstehung scheint an einen bestimmten Grad der Sättigung theils mit Blausäure, theils mit Chlor gebunden zu sein, deren Regulirung nicht im Belieben des Experimentators steht. Ich erhielt fast stets bei Anwendung von alkoholischer Blausäure den Monochlorkörper während der andere sich leichter in alkoholischer Cyanquecksilberlösung bildete. Niemals traf ich beide Körper gleichzeitig bei einem Versuche an.

Zur Feststellung der Constitution benutzte ich meistens den Monochlorkörper, der mir in grösserer Menge zu Gebote stand. Stenhouse beobachtete, dass sein Körper beim Erhitzen mit Kalilauge Ammoniak liefert, wobei sich die Lösung braun färbte. Ich destillirte aus dem Wasserbade die Mischung des Körpers mit Kalilauge; das Destillat bestand aus Alkohol, Wasser und Ammoniak. Im Rückstand liess sich Chlorkalium und Kohlensäure nachweisen. Baryhydrat verhielt sich ebenso. Auch ein Spaltungsversuch mit Schwefelsäure ergab das gleiche Resultat. Zuerst löst sich der Körper darin zu einer gelben Lösung, aus der er unverändert durch Wasser wieder abgeschieden werden kann. Im Destillat findet sich Alkohol, es entsteht Kohlensäure und von theilweiser Zersetzung herrührende schweflige Säure. Im Rückstand findet sich Ammoniak. Mit Wasser in Röhren eingeschlossen fand bei einer Digestion im Wasserbade keine Wirkung statt; auf 150° erhitzt spaltet er sich jedoch unter theilweiser Abscheidung von Kohle in die schon genannten Spaltungsproducte. Ein Oxydationsversuch mit salpetriger Säure führte zu keinem Resultat. Nur bei zwei Spaltungsversuchen fand keine Abscheidung von Kohle statt, und zwar bei der Digestion des Körpers mit alkoholischem Ammoniak im Glasrohr bei 150° und bei lang andauernder Einschliessung mit verdünnter Salzsäure bei 100° . Doch auch nur der letztere Versuch führte zu Aufschlüssen über die Constitution. Bei der Behandlung mit alkoholischem Ammoniak schied sich nur wenig Salmiak aus. Nach Entfernung des alkoholischen Ammoniaks wurde der Röhreninhalt mit Natronlauge versetzt und mit Aether ausgezogen. Beim Abdestilliren der ätherischen Lösung, die häufig lebhaft grüne Fluorescenz zeigte blieb ein basisch reagirender Rückstand, der bei mehrfachen Versuchen sich jedoch fast niemals als gleichbeschaffen erwies. Bald war er syrupartig, gelblich, zähe und zog aus der Luft Kohlensäure an, bald eine dünnere flüssige Base ohne diese Eigenschaft. Mit HCl schien er zerfliessliche schwer krystallisirende Salze bilden zu wollen, mit PtCl_4 gab er schmutzig braune Flocken, mit HgCl_2 eine weissgelbe Fällung. Eine Reinigung der wenig charakterisirten Basen konnte nicht vorgenommen werden. Der Rückstand schien ein Gemenge vielleicht zum Theil sehr hoch constituirter Basen zu sein, wofür die Fluorescenz der ätherischen Lösung sprechen dürfte. Bessere Resultate ergab jedoch die Spaltung mit wässriger Salzsäure. Nach 24stündiger Digestion hatte sich in einigen besonders reich beschickten Röhren, über der Salzsäure ein dünnflüssiges Oel abgeschieden, das beim Oeffnen der Röhre zu sieden begann unter Zurücklassung einer braunen Masse, die nichts anderes als unzersetzter Körper war. Das ausströmende Gas wurde theils aufgefangen, theils direct an der Spitze entzündet, es war Chloräthyl und Kohlensäure. Das Oel war

nichts als eine Auflösung des Körpers in Chloräthyl. Der Röhreninhalt wurde vorsichtig neutralisirt, mit Chlorcalcium möglichst entwässert. Aus dem Wasserbade liess sich nichts abdestilliren. Erst bei 115° gingen die ersten Tropfen einer dicklichen, brennend süss schmeckenden Flüssigkeit über, die auf Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak und Silbernitrat beim Kochen Chlorsilber abschied. Nach einiger Zeit stieg die Temperatur bedeutend. Das Destillat war jedoch zu gering, um durch Fraktionirung eine Trennung zu bewerkstelligen. Durch die ungefähre Siedetemperatur, durch den Geschmack und die Leichtigkeit, mit der sich das Destillat durch Salpetersäure in Oxalsäure umsetzen liess, charakterisirt sich dasselbe als ein Gemenge von Chlorhydrin mit anderen Glycolverbindungen, deren Annahme als Spaltungsproduct in der That die Constitution der Körper löst. Bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Abspaltung von $C_2H_5(OH)$, H_3N , CO_2 erklärt sich die Bildung und Constitution folgendermassen. Wirkt Cl auf wasserhaltigen Alkohol, so entstehen unter andern gechlorten Producten gechlorte Acetale, und zwar in der Regel Mono- und Dichloracetal. Nur bei Einwirkung von Cl auf starken Alkohol erhielt Dumas Trichloracetal. Ferner: Wirkt $CNCl$ auf wässrigen Alkohol, so sind die Bedingungen zur Bildung von Urethanen gegeben. Werden beide Bedingungen, wie bei den beschriebenen Versuchen gleichzeitig geboten, so bilden sich Verbindungen, die den Urethanrest an die gechlorte Aethylidengruppe gebunden enthalten an Stelle des Alkoholrestes in gechlorten Acetalen



Dass nur diese beiden Körper bei Annahme dieser Constitution möglich sind, folgt aus dem Umstande, dass Urethan zu seiner Bildung Wasser braucht, das die Bildung von Trichloracetalartigen Verbindungen ausschliesst. Fasst man die Constitution in dieser Weise auf, so sind die Spaltungsproducte C_2H_5O , CO_2 , H_3N als die des Urethans von vornherein klar, die Glycolartigen Verbindungen hätte man sich entstanden zu denken durch Substitution des Cl durch die Hydroxylgruppe und Sättigung der zwei freien Affinitäten der CH-Gruppe durch HCl oder H.HO.

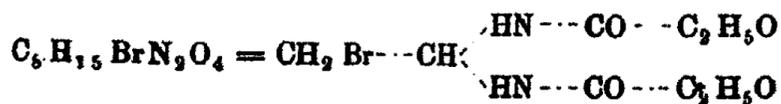


Für den Dichlorkörper wäre die Spaltung eine analoge.

Versuche, die entsprechenden Körper in andern Reihen zu erhalten, blieben erfolglos. In der Methylreihe entstanden gechlorte Acetone, neben dem von Echevarria gefundenen Methylurethan, wiewohl die Erscheinungen denen bei der Bildung der Körper in der Aethylreihe gleich waren. In der Amylreihe sättigte sich die im Amylalkohol enthaltene Blausäure mit Cl, das Chlorcyan lieferte unter Aufbrausen nach einiger Zeit Amylurethan, ohne dass das Cl wesentlich auf den Alkohol selbst gewirkt hatte. Die Möglichkeit der Bildung ist in diesen Reihen den Körpern deshalb nicht gegeben, weil die zur Entstehung nothwendigen, dem Aethyliden entsprechenden Gruppen in diesen Reihen bisher nicht beobachtet worden sind.

Positive Resultate lieferte jedoch die Einwirkung von Brom auf Aethylalkohol und Blausäure, da das Brom überhaupt die dem Cl analogen Producte zu liefern im Stande ist. Brom wird von alkoholischer Blausäure äusserst heftig absorbirt, bis die Lösung durch einen Ueberschuss von Brom gebräunt ist; erwärmt man dann gelinde, so beginnt eine heftige Reaction unter bedeutender Temperaturerhöhung, die selbst durch sorgfältigstes Kühlen nur wenig gemässigt werden kann. Bromdampf, Bromcyan entweicht theilweise, Bromammonium scheidet sich aus und die Bildung der Körper ist in gleicher Weise wie die der Cl-Körper vor sich gegangen. Bei Anwendung grösserer Mengen von Lösung verbindet man zweckmässig den Kolben mit einem aufrechtstehenden Kühler, um möglichst wenig Verlust an BrCy und Br zu haben, den man jedoch niemals ganz vermeiden kann. Versetzt man nach der Reaction die halberstarre Masse mit Wasser, so scheidet sich ein dunkelbraunes Oel aus, ohne gleichzeitige Bildung von Krystallen in der Bromammoniumlösung. Aus dem Oel aber lassen sich theils durch Stehen desselben an der Luft theils durch Zersetzung mit Natronlauge oder selbst Wasser die Verbindungen mit ihren bekannten Eigenschaften abscheiden. Das Oel ist eine Lösung der Körper in Brom, Bromäthyl und vielleicht noch andern Bromproducten des Alkohols.

Nur einmal wurde der Monobromkörper erhalten und noch dazu leider bei einem Probeversuch in so geringer Menge, dass sie gerade genügte durch Brbestimmung und Schmelzpunkt ihn als den Monobromkörper zu charakterisiren



Theorie:
Br = 28,27 pCt.

Gefunden:
28,19 pCt.

Der Schmelzpunkt liegt bei 142°. Er ist durch schönere Krystallnadeln ausgezeichnet, als der häufig erhaltene Dibromkörper, der

durch Cl und N Bestimmung identificirt wurde, als der Formel $C_8 H_{14} Br_2 N_2 O_4$ entsprechend

Theorie:	Gefunden:
Br = 44,18	44,19
N = 7,75	7,83

Er schmilzt bei 115—116° und fällt in der Regel beim Ausfällen als weisse flockige Masse, von nicht besonderer Krystallisationsfähigkeit. Aus Aether krystallisirt er auch in langen Nadeln.

Die Anwendung von Jod ergab ein negatives Resultat. Jod, Alkohol und Blausäure im Glasrohr eingeschlossen setzte allerdings Jodammonium ab; die Jodwasserstoffsäure hemmt jedoch die erwünschte Reaction. Ebenso wenig gelang es in die Bromverbindung durch Digeriren mit alkoholischem Jodkalium, wie Parkin und Dappa die Jodessigsäure aus der Bromessigsäure erhielten, Jod einzuführen. Auch der Versuch, das Cl oder Br durch nasircnden Wasserstoff zu ersetzen, schlug fehl. Die Körper wurden weder durch Zink und Salzsäure, noch durch Natrium amalgam angegriffen. Zum Schluss sei noch erwähnt, dass die bei der Bildung der Körper beobachtete CO_2 Entwicklung nichts mit der Entstehung der Verbindungen zu thun hat; sie rührt von einer secundären Zersetzung des Chlorecyans und Wassers in CO_2 und $H_2 NCl$ her.

30. C. Bischoff: Zur Geschichte des Chlorals.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium XC; vorgef. vom Verf.)

Bei der Einleitung von Cyansäuredampf in Aldehyd erhielten Liebig und Wöhler bekanntlich die Trigensäure, deren Bildung sich durch Addition des Aldehydmoleküls zu drei Cyansäuremolekülen unter Abspaltung von Kohlensäure erklärt. Die entsprechenden Verbindungen in höheren Reihen sind zum Theil von Baeyer dargestellt worden. Vor zwei Jahren ist dieselbe Reaction der Cyansäure auch auf Acrolein von Melms unter Bildung einer Acroleintrigensäure beobachtet worden. Die Bildung dieser eigenthümlichen Säuren schien daher eins der zahlreichen Kriterien der Aldehydkörper zu sein.

Ich habe die Reaction auf Chloral angedehnt, in der Hoffnung, eine dreifach chlorirte Trigensäure zu erhalten. Der Versuch führte jedoch zu einer anderen Verbindung. Leitet man Cyansäuredampf in Chloral, das durch möglichst grosse Vorsicht vor Berührung mit feuchter Luft geschützt ist, so lässt sich dieses unter nicht beträchtlicher Wärmeentwicklung mit Cyansäure sättigen. Zuweilen gesteht im Augenblicke der Sättigung das Gemisch von Chloral und Cyansäure zu einer weissen, festen Masse ohne merkliche Gasentwicklung. Ein

solches Reactionsproduct erhielt ich bei zwei Versuchen. Oder es wird bei einem gewissen Grad der Sättigung geringe Gasentwicklung bemerkbar, die sich plötzlich heftig steigert und während das Product vor der Gasentwicklung dickflüssig geworden war, erstarrte es nach derselben zu einer dem glasigen Borax ähnlichen Masse, wie Liebig und Wöhler dies bei der Bildung der Trigensäure beobachtet haben. Bei einem vierten Versuch endlich hatte während des Einleitens gar keine Einwirkung stattgefunden. Doch nachdem die Masse einige Tage gestanden hatte, war sie zu einem glasartigen, opalweissen Körper erstarrt, indem in der erstarrten Masse nur in einem Theil, der durch Gasblasen aufgebläht war, Gasentwicklung stattgefunden hatte. Die Producte dieser Versuche führten jedoch alle zu gleichem Resultat. Wurde die erhärtete Masse mit mässig starker Salzsäure gekocht, so ging zum Theil Chloraldampf fort, zum Theil entstand unter Entwicklung eines Gases, das als Kohlensäure constatirt wurde, aus dem glasigen, wie aus dem erst erhaltenen Product ein körniges weisses Pulver, das in Salzsäure und Wasser vollkommen unlöslich war. Es wurde durch Waschen mit Wasser von jeder Spur anhängender Salzsäure befreit und liess sich mässig in kaltem, gut in warmem Alkohol lösen, noch leichter in Aether, aus dem es bei langsamem Verdunsten in mikroskopischen, zu Kugeln vereinigten Prismen anschiesst. Aus heisser alkoholischer Lösung wird es durch Wasser als weisser amorpher Niederschlag in Flocken ausgefällt. Da es bei all diesen Operationen beständig blieb, erwies es sich als eine Verbindung und die analytischen Bestimmungen führten zu folgenden Werthen:

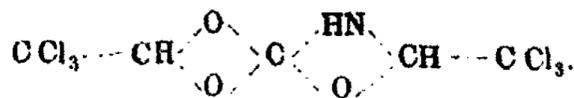
	Theorie:	Gefunden:		
C ₅ = 60	14,79	15,5		
H ₃ = 3	0,89	0,92		
Cl ₆ = 213	63,02	63,12	63,2	62,84
N = 14	4,1	4,23	4,36	
O ₃ = 48	17,2			
	<u>338</u>	<u>100,00</u>		

Der Körper schmilzt bei 167°—170°, vor dem Schmelzen schwindet er zum Theil in Folge von Zersetzung, so dass es bei zu kleinen Mengen des Körpers kaum gelingt, den Schmelzpunkt zu bestimmen. Mit Kalilauge gekocht, ergaben sich als Zersetzungsproducte Chloroform, Ameisensäure, Ammoniak und Kohlensäure, die durch Chloral und Cyansäurespaltung entstehen.

In der That entspricht die Formel einer directen Addition von 2 Mol. Chloral und 1 Mol. Cyansäure:



Die Constitution des Körpers dürfte demnach folgendermassen aufzufassen sein:



Zwei Chloralmoleküle sind durch Dazwischenlagerung der Cyansäure verbunden. Bei allmählichem Erhitzen des Körpers im Paraffinbade bis auf 200° spaltet er sich vollkommen; es destillirt Chloral ab, zum Theil scheint er sich in kälteren Theilen des Apparates aus Chloral und Cyansäuredampf in kleinen Krystallen zu regeneriren. Ein Anflug von Cyamelid wurde beobachtet, und nur eine sehr unbedeutende Menge von kohligter Substanz war geblieben. Auf Platinblech schnell erhitzt schmilzt er zuerst unter Chloral- und Cyansäuredampfbildung und nach Ausstossen weissen Rauches bleibt eine schwammige Kohle. In alkoholischem Ammoniak löst sich der Körper mit Leichtigkeit auf; nach Entfernung des überschüssigen Ammoniaks und Versetzen mit Silbernitrat, entsteht ein weisser pulvriger Niederschlag, der sich in Salpetersäure unter Gasentwicklung löst. Der Silberniederschlag wurde durch die Eigenschaft des Erglühens beim Schmelzen und durch die Silberbestimmung mit dem cyansauren Silber identificirt. Die Theorie verlangt 72 pCt.; gefunden wurden 71,5 pCt. Die vom Silbercyanat abfiltrirte Lösung schied nach einiger Zeit einen Silberspiegel ab, als Beweis, dass sie Chloralammoniak enthielt. Die alkoholische Auflösung ohne Zusatz von Ammoniak gab mit Silbernitrat keinen Niederschlag. Durch Ammoniak, das ihn selbst in wässriger Lösung, wenn auch schwer, zu lösen vermag, wird er also in seine Componenten zerlegt.

Die salzsaure Lösung der bei Ausscheidung des Körpers in Lösung gehenden Producte, wurde auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand bestand aus Salmiak, von dem sich durch heissen Aetheralkohol ein in sehr geringen Mengen auftretender Syrup trennen liess, der sich beim Erkalten in zwei verschieden krystallisirende Körper theilte. Der eine krystallisirte in schönen rhombischen, leicht in Wasser löslichen Tafeln, der andere in zu gelben Kugeln zusammengehäuften Prismen; er war in Wasser fast unlöslich, in ammoniakalischer Lösung gab er mit Silbernitrat einen Niederschlag. Beide Körper traten leider in so geringer Menge auf, dass eine Analyse unmöglich war. Sollte die letzterwähnte Verbindung wirklich die anfänglich gesuchte sein, so darf man die bei der Sättigung des Chlorals mit Cyansäure beobachtete Gasentwicklung kaum allein der Bildung dieses Körpers zuschreiben. Sie rührt jedenfalls von einer Zersetzung der Cyansäure her, da sich auch in der alkoholischen Lösung des Rohproductes, das sich durch vollkommene Löslichkeit als frei von Cyamelid erwies, Ammoniak zeigen liess.

St. Eug. Sell und R. Biedermann: Zur Kenntniss der Knallsäurederivate.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium XCI; vorgetr. vom Verf. Sell.)

Im Laufe einer ausgedehnteren Untersuchung über die Derivate der Knallsäure haben wir Jod auf Knallquecksilber einwirken lassen.

Zu Knallquecksilber unter Aether setzt man unter fortwährendem Schütteln so lange Jod in kleinen Portionen, bis neben dem gebildeten rothen Quecksilberjodid kein Knallquecksilber mehr zu bemerken ist.

Man filtrirt und überlässt das Filtrat der freiwilligen Verdunstung.

Die so erhaltene Krystallmasse besitzt in Folge beträchtlicher gleichzeitig vorhandener Mengen Quecksilberjodids eine rothe Farbe.

Wegen der grossen Löslichkeit des letzteren Körpers in Mitteln aller Art, sogar in Benzol, waren sehr häufig wiederholte Umkrystallisationen mit Hülfe der geringsten Mengen Aethers der einzige Weg, den Körper in einem zur Analyse passenden Zustande zu erhalten.

Freies Jod, das sich noch beigemischt fand, wurde durch schnelles Waschen der zerriebenen Krystallmasse mit ganz verdünnter Natronlauge entfernt.

Die erhaltene Substanz lässt sich aus ätherischer Lösung in schön ausgebildeten monoklinen Prismen erhalten.

Wir bekamen solche bis zur Länge von einigen Millimetern.

Die Analyse derselben ergab die Zusammensetzung $C(CN)(NO_2)J_2$, entsprechend dem vorher von Kekulé durch Einwirkung von Brom auf Knallquecksilber erhaltenen Dibromnitroacetnitril.

Die farblosen Krystalle schmelzen unter geringer Zersetzung, die sich bei 70° durch Gelbfärbung anzeigt, bei 86° zu einer rothen Flüssigkeit; bei 170° tritt unter Entwicklung von Joddämpfen vollständige Zersetzung ein.

Mit Alkalien, besonders heissen, concentrirten, behandelt, entbindet der Körper Ammoniak, gegen Salpetersäure verhält er sich ziemlich stabil, conc. Schwefelsäure scheidet beim Erwärmen Jod ab.

Reducirt man den Körper vorsichtig mit Zinn und Salzsäure, so bemerkt man bei einem Stadium reichliches Auftreten von Blausäure. Das Endprodukt der Reaction ist Methylamin.

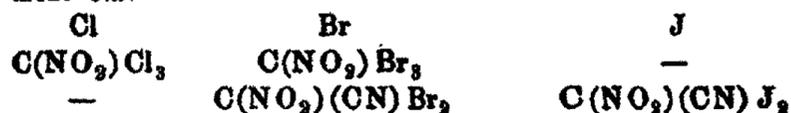
Durch Schwefelwasserstoff zersetzt sich der Körper unter Schwefelabscheidung.

Die Reactionen des Körpers im Allgemeinen bieten Erscheinungen, über die wir weiter zu berichten die Absicht haben.

Interessant ist ein Vergleich des Verhaltens von Chlor, Brom und Jod gegen Knallquecksilber.

Während Chlor nicht blos das Quecksilber, sondern auch die Cyangruppe unter Bildung von Chlorpikrin eliminirt, tritt bei der Einwirkung vom Brom neben Brompikrin das noch die Cyangruppe

enthaltende Dibromnitroacetonitril auf. Jod wirkt auf die Cyangruppe nicht mehr ein:



32. Edmund Letts aus London: Ueber Isocyanat und Isocyanurat des Benzyls.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium XCII; vorgelegt von Hr. A. W. Hofmann.)

Die ersten Glieder der Gruppe von Verbindungen, welche man heute zweckmässig als Isocyanate und Isocyanurate bezeichnet, sind von Hr. Wurtz in der Methyl- und Aethylreihe entdeckt worden; es sind dies die von ihm als Cyansäure- und Cyanursäureäther beschriebenen Verbindungen, welche sich, wie allbekannt, durch die Reaction zwischen metallischen Cyanaten und Sulfovinaten bilden und mit den Elementen des Wassers in Amine und Kohlensäure umsetzen. Erst später entdeckte Hr. Cloëz in der Aethylreihe eine isomere, von ihm mit dem Namen Cyanaetholin benannte Verbindung, welche durch die Einwirkung von Cyanchlorid auf Natriumalkoholat entsteht und mit den Elementen des Wassers in Alkohol und Cyansäure, beziehungsweise die Umbildungsproducte derselben zerfällt, und die man grade im Hinblick auf diese Metamorphose als den wahren Cyansäureäther ansprechen darf. Versuche der HH. A. W. Hofmann und O. Olshausen*), welche der Gesellschaft vor nicht langer Zeit vorgelegt haben, machen es wahrscheinlich, dass die in der letzteren Reaction gebildeten Producte die wahren Cyanursäureäther sind. In der Methylreihe zum wenigsten ist dies auf unzweifelhafte Weise dargethan.

Auch in den aromatischen Reihen liegen bereits zahlreiche Angaben über diese Körpergruppe vor. Was zunächst die Phenylreihe selber angeht, so kennt man Isocyanat und Isocyanurat ebenso wie Cyanurat: aber diesen stellt sich noch die merkwürdige, unter dem Namen Phenylisodicyanat bekannte Verbindung an die Seite, welche bei der Berührung des Phenylcyanats mit Triäthylphosphin entsteht.

Ungleich mannichfaltiger noch gestalten sich die Verhältnisse in den höheren homologen Reihen. In der Toluolreihe arbeitend z. B. wird man einer jeden der in der Phenylreihe bereits bekannten Verbindungen in zwei verschiedenen Exemplaren begegnen, je nachdem sich die Umbildung in dem Benzol-Kern oder in der Methylgruppe

*) Hofmann und Olshausen, diese Berichte 1870, S. 269.

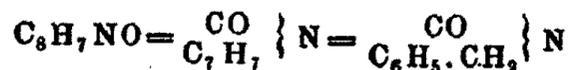
vollzogen. Von den acht hier angedeuteten Körpern sind bis jetzt nur drei dargestellt worden, nämlich das Isocyanat und Isodicyanat des Toluyls von Hrn. Prof. Hofmann*) und endlich das Benzylcyanurat von Hrn. Cannizzaro**).

Einige der zahlreichen, in dieser Gruppe noch vorhandenen Lücken auszufüllen, war zunächst Zweck der folgenden Versuche.

Benzylisocyanat. Uebergiesst man trockenes Silbercyanat mit Benzylchlorid, so erhitzt sich die Mischung und alsbald entwickeln sich aromatische, die Augen unerträglich reizende Dämpfe, deren Geruch nicht zweifeln lässt, dass sich das gesuchte Benzylisocyanat in dieser Reaction bildet.

Zur Darstellung einer grösseren Menge der Verbindung wurden: 100 Grm. trockenes Silbercyanat mit 70 Grm. Benzylchlorid in einem Paraffinbade der Destillation unterworfen. Es gingen nur etwa 7—8 Grm. einer farblos durchsichtigen Flüssigkeit von dem bezeichneten durchdringenden Geruch über. Erst als die Operation über freiem Feuer fortgesetzt wurde, begann die Destillation von Neuem. Die nunmehr übergehende schwach gelbgefärbte Flüssigkeit erstarrte in der Vorlage zu einer harten krystallinischen Masse.

Die farblose Flüssigkeit ist Benzylisocyanat; die Untersuchung zeigte indessen, dass demselben noch eine kleine Menge Benzylchlorid beigemischt war. Man versuchte die Reinigung durch Destillation, eine bei der offenbar sehr geringen Verschiedenheit der Siedepunkte beider Körper allerdings nicht leichte Aufgabe. Die Flüssigkeit siedete zwischen 175° und 200° und da der Siedepunkt des Benzylchlorids bei 175° liegt, so hatte man gehofft, in der letzten bei der Rectification erhaltenen Fraction das Benzylisocyanat rein zu gewinnen; allein diese Fraction enthielt immer noch erhebliche Meugen Chlor und da sie sich überdies zusehends in einen krystallinischen Körper verwandelte, so musste auf die Analyse verzichtet werden. Dass man es aber wirklich mit der Verbindung.



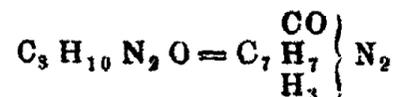
zu thun hatte, ergab sich unzweideutig aus ihren Umbildungen, deren Producte sich ohne Schwierigkeiten reinigen und analysiren liessen.

Monobenzylharnstoff. Wird das unreine Cyanat mit alkoholischem Ammoniak versetzt, so erwärmt sich die Flüssigkeit und geseht nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei. Werden die Krystalle wieder in der Wärme gelöst und die mit etwas Wasser versetzte Lösung einige Zeit lang zur Entfernung von Benzylchlorid gekocht,

*) Hofmann, diese Berichte 1870, 656.

***) Cannizzaro, diese Berichte 1870, 517.

so krystallisiren beim Erkalten schöne weisse Nadeln von Monobenzylharnstoff

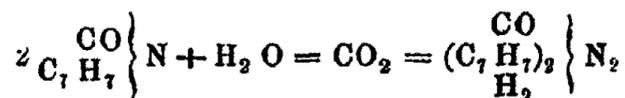


	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	64.0	64.2
Wasserstoff	6.6	6.8

Der Monobenzylharnstoff ist fast unlöslich in kaltem, etwas löslicher in heissem Wasser, sehr löslich in Alkohol. Ich habe vergeblich versucht, ein Nitrat desselben darzustellen; dagegen erhält man mit Salzsäure und Platinchlorid einen unlöslichen Niederschlag. Der Schmelzpunkt liegt bei 144°.

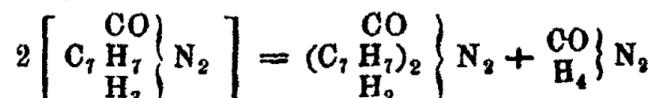
Hr. Cannizzaro^{*)}, welcher den Monobenzylharnstoff unter den Producten der Einwirkung des Benzylchlorids auf Cyankalium erhalten hat, beobachtete den Schmelzpunkt 147°.

Dibenzylharnstoff. In hohem Grade charakteristisch für die Iso-cyanate ist die Umbildung, welche sie unter dem Einflusse des Wassers erleiden. Unter Kohlensäureentwicklung verwandeln sie sich bekanntlich in zweifach substituirte Harnstoffe. Auch das Benzylisocyanat erleidet diese Metamorphose. Wird die Verbindung mit Wasser, in einer Röhre eingeschlossen, ein Paar Stunden lang im Wasserbade erhitzt, so entweicht beim Aufschmelzen Kohlensäure und die auf dem Wasser schwimmende ölige Flüssigkeit erstarrt nach kurzer Zeit zu Krystallen. Diese Krystalle sind Dibenzylharnstoff.



	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	75.0	75.9
Wasserstoff	6.6	6.8

Die Versuchszahlen stimmen, wie man sieht, nur annähernd mit den theoretischen Werthen; ich habe aber den Versuch nicht wiederholt, weil der Dibenzylharnstoff ebenfalls vom Hrn. Cannizzaro^{**)} bereits dargestellt worden ist. Derselbe erhielt ihn nämlich durch Erhitzen des Monobenzylharnstoffs.



Ich habe diesen Versuch mit dem aus dem Benzylisocyanat dargestellten Monobenzylharnstoff wiederholt und genau dieselbe Verbin-

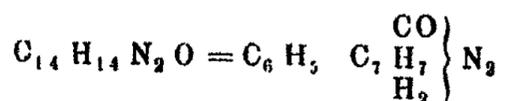
^{*)} Cannizzaro, Gazz. chim. ital. 1871, 41.

^{**)} Cannizzaro, Loc. cit.

ung erhalten, welche sich bei der Behandlung mit Wasser bildet. Es entsteht indessen dabei, von der Zersetzung des Harnstoffs herührend, stets mehr oder weniger Ammoniak und Cyanursäure.

Was die Eigenschaften des Dibenzylharnstoffs anlangt, so will ich noch bemerken, dass er in Wasser unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol ist, aus dem er in schönen, weissen Nadeln krystallisirt. Wie der Monobenzylharnstoff bildet er ein schwer lösliches Platinsalz. dagegen konnten feste Verbindungen mit Salzsäure und Salpetersäure nicht erhalten werden. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 167°.

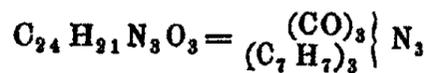
Phenylbenzylharnstoff. Benzylisocyanat mit Anilin übergossen, erwärmt sich und erstarrt nach dem Erkalten zu einer braunen Krystallmasse, welche man durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt. Weisse Nadeln, unlöslich in Wasser und Salzsäure, dagegen leicht löslich in Alkohol, bei 168° schmelzend. Sie enthalten



	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	74.3	74.5
Wasserstoff	6.2	6.2

Der gemischte Harnstoff liefert kein krystallisirbares Nitrat, wohl aber ein unlösliches Platinsalz. Beim Erhitzen zeigt der Körper die den Harnstoffen eigenthümliche Spaltung, indem alsbald der heftige Geruch des Benzylisocyanats auftritt.

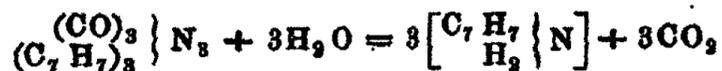
Benzylisocyanurat. Diese Verbindung ist das Hauptproduct der Einwirkung des Benzylchlorids auf das Silbercyanat. Die in dem letzten Stadium der Destillation übergangende Substanz wird mit siedendem Alkohol behandelt, in welchem sie sich langsam löst. Beim Erkalten setzen sich schöne seidenglänzende Nadeln ab, welche durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein werden. Die Analyse zeigte, dass diese Krystalle die Zusammensetzung des Benzylisocyanats besitzen. Der hohe Siedepunkt — er liegt so hoch, dass er nicht genau bestimmt werden konnte — und die übrigen physikalischen Eigenschaften charakterisiren das Isocyanurat



	Theorie	Versuch
Kohlenstoff	72.2	72.4
Wasserstoff	5.2	5.4

Die ausserordentlich leichten Nadeln des Isocyanurats sind unlöslich in Wasser, schwierig löslich in Aether, leichter löslich besonders beim Erwärmen in Alkohol. Sie schmelzen bei 157° und sieden bei einer 320° übersteigenden Temperatur.

Mit Alkali geschmolzen, liefert die Verbindung Kohlensäure und Benzylamin, welches durch die Analyse des Platindoppelsalzes identifiziert wurde.



Diese Reaction ist charakteristisch für das Isocyanurat.

Es ist bereits oben angeführt worden, dass das Isocyanat allmählich in einen starren Körper übergeht; derselbe ist wahrscheinlich das Isocyanurat; dies ist indessen nur eine Vermuthung.

Der Körper, welchen Hr. Cannizzaro bei der Einwirkung des Cyanchlorids auf den Benzylalkohol erhalten hat und den man seiner Entstehung nach als das Benzylcyanurat ansprechen muss, stimmt in seinen Eigenschaften, soweit dieselben bekannt geworden sind, mit dem von mir beobachteten Isocyanurat überein. Die Schmelzpunkte zumal fallen beinahe zusammen, insofern Hr. Cannizzaro den Schmelzpunkt seiner Verbindung zu 153° gefunden hat. Sind die beiden auf so verschiedenen Wegen gewonnenen Körper isomer oder identisch? Die Untersuchung der Spaltungsproducte der Cannizzarischen Verbindung unter dem Einflusse der Alkalien, welche Benzylalkohol und Cyanursäure liefern müsste, wird diese Frage entscheiden. Sollten sich beide, wie es fast den Anschein hat, als identisch erweisen, so muss man annehmen, dass das in erster Instanz gebildete Benzylcyanurat im Laufe der Darstellung dieselbe Umbildung erfahren hat, welche die HH. Hofmann und Olshausen *) das Methylcyanurat erleiden sahen, als es sich bei der Destillation im Methylisocyanurat verwandelte.

33. A. Oppenheim: Verwandlung des Terpentins in Cymol.
(Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium XCIII; vorgetragen am 12. Febr. vom Verfasser.)

Das Terpentinsöl mit seinen zahlreichen Isomeren gehörte bisher zu den Körpern von unbekannter Constitution. Dass Caillot es bereits 1847 in Terephthalsäure umgewandelt hat, deutet allerdings auf seinen Zusammenhang mit der aromatischen Reihe hin, aber nicht auf die Natur der Seitenketten, und selbst jene Andeutung ist zweifelhafter Art, wenn man die grosse Anzahl anderer Säuren bedenkt, die ebenfalls durch Oxydation des Terpentinsöls erhalten worden sind und deren Natur weniger klar ausgesprochen ist, und wenn man das ganze Verhalten des Terpentinsöls beachtet, welches von aromatischen Kohlenwasserstoffen so wesentlich abweicht. Es lag nahe, das Terpin

*) Loc. cit. sup.

zum Ausgangspunkt neuer Untersuchungen in dieser Richtung zu wählen. Durch Umwandlung desselben in verschiedene Aether habe ich bereits vor mehreren Jahren diesen Körper als eine Art von Glycol $C_{10}H_{18}(OH)_2$ dargethan. *) Wäre es ein primärer Glycol, so müssten durch vorsichtige Oxydation entsprechende Säuren daraus erhalten werden. Mineralsäuren sind für solche Oxydations-Versuche ausgeschlossen, weil sie das Terpin ätherificiren. Das Experiment ergab mir, dass auch Arsen- und Chromsäure Terpin in Terpinol $C_{10}H_{17}-O-C_{10}H_{17}$ verwandeln.

Durch Ueberleiten des dampfförmigen Terpins über Natronkalk, welcher auf 400° erhitzt war, hat Personne daraus Terebentilsäure $C_8H_{10}O_2$ erhalten. Vielleicht, dass sich bei niederer Temperatur die Einwirkung der Alkalien mässigen liess. Ich brachte deshalb Terpin in schmelzendes Kali. Zu meinem Erstaunen wirkte dieser Körper bei der Schmelzhitze auf das Terpin überhaupt nicht ein. Als der Versuch in einer Glasretorte wiederholt wurde, destillirte die ganze Menge des angewandten Terpins unverändert (nur von Krystallwasser befreit) vom geschmolzenen Kali ab.

Erfolg, wenn auch in anderer Richtung, lieferte das Brom. In der Erwartung, entweder gebromtes Terpin zu erhalten, oder durch den Sauerstoff des Terpins unter Bromwasserstoffaustritt Oxydation zu bewirken, mengte ich die feingepulverte Substanz mit Brom im Verhältniss von einem Molekül der ersteren zu zwei Atomen des Reagens, welches die feste Substanz durchtränkte. Bei gewöhnlicher Temperatur zeigte sich zunächst keine Einwirkung. Man musste auf etwa 50° erwärmen, um nun mit einem Male die ganze Masse flüssig werden zu sehen. Dabei ward sie farblos und es entwich nur sehr wenig Bromwasserstoffsäure. Auf einem schweren Oel, das die Flasche halb anfüllte, hatte sich eine Schicht Wasser abgesetzt. Der Versuch wurde mehrfach modificirt. Auch bei gewöhnlicher Temperatur trat im Verlauf mehrerer Stunden dieselbe Reaction ein. Nahm man mehr als 2 Atomverhältnisse Brom, so blieb die Flüssigkeit gefärbt. Nahm man weniger als 2 Atomverhältnisse, so blieb eine breiartige Masse zurück, die unzersetztes Terpin enthielt.

Offenbar hatte das Brom das Wasser des Terpins abgespalten und sich an dessen Stelle begeben. Der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, der im Terpin vieratomig ist, war hierbei zweiatomig geworden, gerade wie es geschieht, wenn das Terpin oder das Bichlorhydrat des Terpinöls in Terpinol übergeht.

Das entstandene Bromid zersetzt sich bei weiterem Erhitzen unter Bromwasserstoffentwicklung. Ich beschränkte mich deshalb darauf zu bestimmen, in welchem Verhältniss die erhaltene Menge des Bro-

*) Bull. Soc. Chim. 1863 und 1864 und Compt. Rend. 1864.

mide zum angewandten Terpin stehe und das mit kohlen-saurem Natron und Wasser gewaschene Bromid undestillirt zu analysiren.

48 Gramme Terpin gaben 72 Gramme Bromid und 19 Gramme saures Wasser. Der Theorie entsprechen 74,77 Gramm Bromid und 16,47 Gramm Wasser, also nahezu die gefundenen Zahlenwerthe. Von der Analyse konnte natürlich nur ein annäherndes Resultat erwartet werden. Sie gab 44,48 pCt. Brom statt 54,05, wie es der Formel des Bibromid $C_{10}H_{16}Br_2$ entspricht. Dies Resultat bestätigt, dass sich ein Theil des letzteren, wie schon erwähnt wurde, unter Bromwasserstoffabspaltung zersetzt hatte und dass es gelungen war, aus dem Terpin ein Additionsproduct des Terpentins zu gewinnen, während directe Einwirkung der Halogene nach Deville's*) älteren Versuchen sofort weitgehende Substitutionsproducte erzeugt.

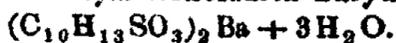
Von dieser Thatsache ausgehend, ergab sich die Möglichkeit, das Terpentins durch Abspaltung von zwei Moleculen Bromwasserstoffsaure aus seinem Bibromid in Cymol zu verwandeln. Als Mittel dazu wählte ich zunächst das Anilin, welches sich Lauth und mir als eines jener milden Reagentien gezeigt hatte**), welches die leicht veränderlichen Derivate des Terpentins nicht wesentlich verändert, insofern es aus dem Monochlorhydrat das Camphin krystallisirt abscheidet. Schon bei gewöhnlicher Temperatur beginnt die Einwirkung des Anilins auf das Bibromid. Um dieselbe zu vollenden, musste längere Zeit auf die Siedetemperatur des Anilins erhitzt werden. Die Reinheit des Products wird hierbei durch die Verringerung der Ausbeute erkauft. Ein Theil der Masse verharzt sich und Zusatz von Wasser bewirkt eine zuweilen grün gefärbte Lösung, in der das Harz ungelöst bleibt. Destillation im Dampfstrom lieferte ein Oel, das auf Wasser schwimmt und nach dem Trocknen fast vollständig zwischen $175^{\circ},5$ und $178^{\circ},5$ (corrigirt) übergang. Nur geringe Mengen gingen zwischen 165 und 175° und zwischen 178 und 182° über. Die letzten Tropfen des Destillats erstarrten theilweise im Rohr und enthielten unzersetztes Terpin. Der Kohlenwasserstoff, den ich der Gesellschaft vorzeige, erinnert in seinem Geruch gleichzeitig an Kümmelöl und an Thymol. Zum Zweck der Analyse wurde das Hauptproduct in zwei gleiche Theile zerlegt, von denen der letzte zwischen $176^{\circ},5$ und $178^{\circ},5$ siedet. Die Schwerverbrennlichkeit des Products veranlasste, dass die Verbrennung im Sauerstoffstrom vorgenommen wurde. Sie ergab folgende, dem Cymol entsprechende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet auf Cymol $C_{10}H_{16}$	auf Terpentins $C_{10}H_{16}$
C	89,61	89,55	88,23
H	11,11	10,44	11,76

*) Ann. Chem. Pharm. 37 pag. 191.

**) Bull. Soc. Chim. 1867 pag. 6.

Obgleich die Analyse und der Siedepunkt der Substanz an ihrer Identität kaum Zweifel übrig liessen, erschien es gerathen, dieselbe durch ein charakteristisches Derivat völlig festzustellen. Nachdem ich durch den Versuch bestätigt, dass nicht nur wie bekannt das Terpentinöl, sondern auch das Tereben, in welches jenes durch Schwefelsäure verwandelt wird, eine Sulphosäure zu bilden nicht vermögen, brachte ich zu dem so eben beschriebenen Product rauchende Schwefelsäure. Es trat sofort Verbindung und geringe Färbung ein, die bei der Lösung in Wasser wieder verschwand. Mit kohlensaurem Baryum ward ein lösliches, bitter schmeckendes Salz in farblosen, perlmutterglänzenden Krystallschuppen erhalten, das ich der Gesellschaft vorzeige. Sein Krystallwasser und Baryumgehalt stimmt vollkommen überein mit der Formel des gewöhnlichen cymolsulfosauren Baryums



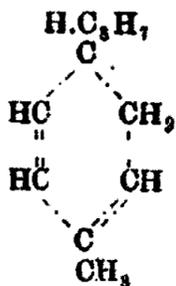
Die Wasserbestimmung wurde durch Erhitzen auf 160—180° vorgenommen. Bei der letzteren Temperatur fängt das Salz an sich zu bräunen.

	Berechnet	Geunden		
H ₂ O	8.75	8.42	9.03	9.27
Ba	22.22	22.38	22.17	22.07

Hiermit ist bewiesen, dass das Terpentinöl Cymolwasserstoff ist. Als gesättigt aufgefasst würde es in der Benzolkette statt einer doppelten Kohlenstoffbindung eine einfache enthalten, so dass 2 Kohlenstoffatome des Ringes 2 statt eines Wasserstoffatoms tragen. Wo es zweiatomig auftritt wie im Monochlorhydrat $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}$ und im Terpinol ist die doppelte Bindung zweimal in einfache verwandelt; wo es vieratomig erscheint, sind die drei Doppelbindungen sämmtlich in einfache aufgelöst, so im Terpin und seinen Aethern. Im Terpin $\text{C}_{10}\text{H}_{16} \cdot \text{H}_2 \cdot (\text{OH})_2$ würden danach die Hydroxylgruppen in der Hauptkette liegen, so verschieden auch sein Verhalten von den Phenolen ist.

Welche Seitenketten im Terpentinöl und dem daraus entstehenden Cymol enthalten sind, kann zunächst mit Sicherheit nicht entschieden werden. Die Bildung der Terephtalsäure schliesst aus, dass weniger als zwei Seitenketten darin vorkommen und weist diesen die Stellung 1,4 an. Ausgeschlossen sind also die Formeln der Butylbenzole und als die wahrscheinlichsten Formeln würden die des Diäthylbenzols, des Methyl-Propylbenzols und Methyl-Isopropylbenzols erscheinen. Da das Cymol aus Römisch-Kümmelöl ebenfalls Terephtalsäure liefert und denselben Siedepunkt zeigt wie das Cymol aus Terpentinöl, so ist die Identität beider nicht unwahrscheinlich. Dafür spricht auch ihr Verhalten gegen Brom. Beide liefern damit unkrystallinische, syrupförmige Verbindungen. Insofern dem Cymol aus Römisch-Kümmelöl die Formel des Methylpropylbenzols zukommt, könnte dieselbe so lange das

Gegentheil nicht nachgewiesen ist, auch für das Cymol aus Terpentinöl vorläufig angenommen werden. Auf der andern Seite aber ist zu beachten, dass auch eine dreibasische Säure, die Camphresinsäure $C_{10}H_{14}O_7$ durch Oxydation des Terpentinöls erhalten worden ist: welche, sofern diese harzartige Substanz alle Garantien der Reinheit bietet und wirklich drei Säuregruppen, nicht etwa eine Säuregruppe und drei Hydroxyle besitzt, zu der Annahme zwänge, dass mindestens drei Seitenketten im Terpentinöl vorhanden sind. In diesem Falle wäre das daraus entstehende Cymol vermuthlich als ein Aethyl-dimethylbenzol aufzufassen. Da es auch vorkommen kann, dass Seitenketten einfach aboxydirt werden, ohne in CO_2 -H-Gruppen überzugehen, sind endlich auch die Formeln der Tetramethylbenzole für diesen Körper nicht ausgeschlossen. Möglich, dass alle diese Substanzen in den zahlreichen ätherischen Ölen von der Formel $C_{10}H_{16}$ wirklich enthalten sind. Auch die Anzahl und Stellung der doppelten Bindungen reicht allerdings schon aus, um viele Isomerien zu erklären. Bei Annahme von Baeyers Anschauung^{*)}, dass die Doppelbindung im Benzolkern am leichtesten gelöst wird, wo Alkoholradicale eingetreten sind, würde die wahrscheinliche Formel des Terpentinöls die folgende sein:



Betrachten wir endlich auf Grund der gewonnenen Anschauung die Oxydationsproducte des Terpentinöls, so ergibt sich auch für andere als die Terephtalsäure, eine ungezwungene Erklärung.

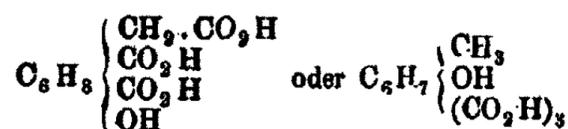
Die oben erwähnte Terebentilsäure $C_8H_{10}O_2$ erscheint danach als Hydrotoluylsäure $C_6H_4.CH_3.H_2.COOH$ oder Alphahydrotoluylsäure $C_6H_5.H_2.CH_2.COOH$. Ihr Siedepunkt liegt etwas höher als der der Alphenoluylsäure.

Die Terebenzinsäure, welche Caillot gleichzeitig mit der Terephtalsäure erhielt und die er für isomer mit der Benzoesäure ansah, von der ihr höherer Siedepunkt sie unterscheidet, möchte danach Hydrobenzoësäure $C_6H_5.H_2.COOH$ sein, mit welcher Caillot's Analyse ziemlich gut stimmt. Die beschriebenen Eigenschaften allerdings, ihr Schmelzpunkt 169° und ihre Krystallisation in weissen Nadeln sind denen der Toluylsäure (Schmelzpunkt 176°) sehr ähnlich.

^{*)} Diese Berichte 1868, S. 21.

Die Formel von Caillots Terechrysensäure $C_6H_6O_4$, welche übrigens wenig charakteristische Eigenschaften hat und nur durch ihr Bleisalz festgestellt wurde, erscheint wenig wahrscheinlich.

Wappens Terebentinsäure $C_9H_{14}O_5$ und Schwanerts Camphresäure $C_{10}H_{14}O_7$ sind mit den oben entwickelten Ansichten leicht in Einklang zu bringen, der letzteren dreibasisch aufgefasst, je nachdem ihr Benzolkern drei oder vier Seitenketten besitzt, würde die Formel



der einbasischen die Formel $C_6H_9 \cdot CO_2H \cdot (OH)_4$ entsprechen.

Die ausser der Terephtalsäure am genauesten untersuchte der 8 Säuren, welche sich vom Terpentingöl ableiten, die einbasische Terebinsäure $C_7H_{10}O_4$ erscheint auf den ersten Anblick als Tetrahydro-dihydroxyl-benzoësäure $C_6H_7 \cdot (OH)_2 \cdot COOH$. Der Umstand jedoch, dass sie durch Wasseraufnahme in die zweibasische Diaterbinsäure $C_7H_{12}O_5$ übergeht, lässt diese Auffassung fraglich erscheinen. Vielleicht ist die Diaterbinsäure nur eine vieratomige und einbasische Säure, welche wegen ihres Reichthums an Hydroxylgruppen leichter, als dies gewöhnlich der Fall ist, einen Hydroxylwasserstoff gegen Metall austauscht. Es würde ihr dann die Formel $C_6H_8 \cdot (OH)_3 \cdot COOH$ zukommen. Sobrero's Oxyhydrat $C_{10}H_{16}O \cdot H_2O$ endlich bietet keine Schwierigkeit dar.

Nachschrift.

Die vorliegende Untersuchung war abgeschlossen zur Veröffentlichung bereit, als mir das Heft der *Comptes Rendus* zu Gesicht kam, welches über die Sitzung der französischen Academie vom 15. Januar berichtet. Herr Barbier theilt darin mit, dass er durch Einwirkung von einem Atomverhältniss Brom auf ein Molecul Terpin eine breiförmige Masse und durch Destillation derselben Cymol erhalten habe.

Indem Hr. Barbier nur ein Atom Brom auf ein Molecul Terpin einwirken liess; musste er von der Ansicht ausgehen, dass sich direct unter Abspaltung von Wasser und Bromwasserstoff aus Terpin Cymol erzeugt. Dies ist nach den oben mitgetheilten Versuchen jedoch nicht der Fall. Das Terpentingöl verbindet sich vielmehr in *statu nascendi* mit zwei Atomen Brom.

Durch eine passende Abänderung der Versuche von Deville musste man deshalb auch das Terpentingöl direct in Dibromid und nicht in Substitutionsproducte verwandeln können: oder wenn das Terpentingöl hierzu nicht im Stande sein sollte, so würde das Citronenöl, welches sich verbindungs-fähiger zeigt, insofern es mit Chlorwasserstoffgas sofort ein Bichlorhydrat bildet, hierzu geeigneter sein.



Der Versuch zeigte, dass beide Körper sich gleich verhalten. Beide liefern bei genügender Abkühlung ein farbloses Additionsproduct mit 2 Atomen Brom. 87 Grm. Terpentinöl und 105 Grm. Brom lieferten 190 Grm. Bibromid. Es waren also nur 2 Grm. Brom als solches oder als Bromwasserstoff entwichen.

Durch Anilin wurde aus dem so gewonnenen Bibromid des Terpentinöls Cymol und aus diesem cymolsulphosaures Baryum dargestellt. Im wasserfreien Salz wurde gefunden 24.21 pCt. Baryum, entsprechend der Theorie, welche 24.33 verlangt. Hiermit ist also ein einfacher Weg gefunden, das Terpentinöl direct in Cymol zu verwandeln, ohne durch die zeitraubende Ueberführung in Terpin hindurchzugehen.

Lässt man auf die Bibromide des Terpentinöls und des Citronenöls ferner unter guter Abkühlung noch zwei Molecüle Brom einwirken, so verlieren die Flüssigkeiten zunächst nur Spuren von Bromwasserstoff, bleiben röthlich gefärbt und riechen nach Brom, so dass es fraglich ist, ob fernere Addition stattgefunden hat. Bei geringer Temperatursteigerung entwickeln sie dann Bromwasserstoff. Mit der näheren Untersuchung der Bromide und des Cymols bin ich weiter beschäftigt.

Februar 19.

34. A. W. Hofmann: Aromatische Phosphine.

(Aus dem Berliner Univ.-Laborium XCIV.)

Angesichts der willkommenen Ergebnisse, welche die leichte und sichere Handhabung des Jodphosphoniums, wie bereits früher erwähnt worden ist, *) in der Methyl- und Aethylreihe und, wie ich der Gesellschaft in der Kürze mitzuthellen gedenke, auch in der Propyl-, Butyl- und Amylreihe geliefert hat, musste der Wunsch erwachen, auch die aromatischen Phosphine in den Kreis der Betrachtung zu ziehen.

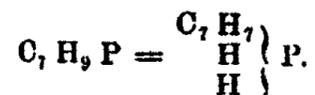
Vor Allem schien ein Anilin mit Phosphor an der Stelle des Stickstoffs, also ein Phenylphosphin, überhaupt die Gruppe der phenylirten Phosphine das Interesse zu beanspruchen. Ich habe viele Versuche angestellt, um dieser Körper habhaft zu werden, allein bis jetzt ohne den gewünschten Erfolg. Nach den Erfahrungen, welche über das Verhalten des Ammoniaks zu Chlorbenzol und analogen Benzolverbindungen vorliegen, durfte ich kaum hoffen, das Phenylphosphin aus der Einwirkung des Jodphosphoniums auf das Chlorbenzol hervorgehen zu sehen. Der Versuch wurde nichtsdestoweniger gemacht,

*) Hofmann, Diese Berichte 1871, S. 480 und 606.

allein obwohl unter sehr verschiedenen Bedingungen gearbeitet worden ist, hat sich die Bildung von Phosphinen in dieser Reaction nicht wahrnehmen lassen. Das Chlorbenzol wird zu Benzol reducirt, welches dann, selbst bei Anwendung höherer Temperaturen, nicht weiter verändert wird, wie dies die schönen Versuche des Hrn. Baeyer*) nachgewiesen haben. Aber auch die Wechselwirkung zwischen Jodphosphonium und Phenol, in welcher ich, im Hinblick auf die in der Methyl- und Aethylreihe gewonnenen Ergebnisse, das tertiäre Phosphin und die quartäre Verbindung gehofft hatte auftreten zu sehen, ist in ganz anderem Sinne verlaufen; die in dieser Reaction gebildeten merkwürdigen Phosphorkörper bedürfen noch einer genaueren Untersuchung. Zur Erzeugung der Phenylphosphine müssen also neue, von den bisher betretenen verschiedene Wege eingeschlagen werden.

Ebensowenig wie die Darstellung der Phenylphosphine ist mir bisher die Erzeugung eines phosphorhaltigen Toluidins gelungen. Dagegen bietet die Bildung einer dem Benzylamin entsprechenden Phosphorbase keine Schwierigkeit. Da, wie aus den Versuchen der HH. Cannizzaro und Limpricht bekannt, das Benzylchlorid unter dem Einflusse des Ammoniaks sich leicht in Benzylamin verwandelt, so konnte schon im voraus nicht bezweifelt werden, dass sich beim Zusammentreffen von Benzylchlorid und Jodphosphonium unter geeigneten Bedingungen eine aromatische Phosphorbase erzeugen werde.

Benzylphosphin.

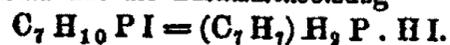


Für die Darstellung dieser Verbindung ist es nicht nöthig, das Benzylchlorid im Zustande der Reinheit anzuwenden; es genügt, mit heisschlorirtem Toluol zu arbeiten welches zwischen 150° und 180° siedet. Die aufeinanderwirkenden Substanzen wurden in denselben Verhältnissen angewendet, welche bei der Darstellung der Methyl- und Aethylkörper befriedigende Ergebnisse geliefert hatten, nämlich von 2 Mol. Benzylchlorid, 2 Mol. Jodphosphonium und 1 Mol. Zinkoxyd. Eine sechstündige Digestion bei 160° ist für die Bildung der Benzylphosphine ausreichend. Die Digestionsröhren enthalten nach vollendeter Reaction eine weisse Krystallmasse. Beim Aufschmelzen entweicht ein lang anhaltender Strom von Phosphorwasserstoff; die compacte Krystallmasse bläht sich auf und wird in der Regel theilweise aus der Röhre herausgetrieben. Mit Wasserdampf destillirt, liefert das

*) Baeyer, Diese Berichte 1868, S. 127.

Reactionsproduct eine in Wasser untersinkende ölige Flüssigkeit, von äusserst charakteristischem, lange haftendem Geruch. Man schied sie von dem Wasser mittelst eines Scheidetrichters, trocknete sie durch Stehenlassen über Aetzkali und unterwarf sie mit eingesenktem Thermometer der Destillation im Wasserstoffstrome. Sie begann schon wenige Grade über 100° zu sieden. Das Quecksilber stieg alsdann rasch auf 180° , bei welcher Temperatur eine reichliche Menge farbloser, stark lichtbrechender Flüssigkeit überdestillirte. Was zwischen 180° und 190° übergieng ward gesondert von dem früher destillirenden aufgefangen. Die niedrigst siedende Fraction ist zum grossen Theile aus dem Benzylchlorid regenerirtes Toluol; die zweite Fraction, die bei 180° siedende Flüssigkeit, ist Benzylphosphin; der Retortenrückstand enthält Dibenzylphosphin und andere Producte.

Durch eine nochmalige Destillation im Wasserstoffstrome gereinigt, zeigt das Benzylphosphin den constanten Siedepunkt 180° . Mit der Luft in Berührung oxydirt sich die Phosphorbase mit solcher Heftigkeit, dass ihre Temperatur auf 100 und mehr Grade steigt und dicke weisse Nebel gebildet werden. In Wasser ist das Benzylphosphin unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol und Aether. Mit den übrigen primären Phosphinen theilt die aromatische Phosphorbase die charakteristische Eigenschaft, ein krystallisirtes Jodhydrat zu bilden. Man erhält dasselbe durch Vermischen des Phosphins mit rauchender Jodwasserstoffsäure, wobei es als weisse, scheinbar amorphe Masse niederfällt. Die Unlöslichkeit der Jodverbindung erlaubt auch das in der ersten toluolhaltigen Fraction noch vorhandene Benzylphosphin zu gewinnen. Die weisse Fällung von Benzylphosphinjodhydrat löst sich beim Erwärmen in Jodwasserstoffsäure und schießt aus dieser Lösung beim Erkalten in mehr als Centimeter langen, weissen Nadeln an, welche sich bei der Berührung mit Wasser in Säure und Base zersetzen. Durch Waschen mit wasserfreiem Aether und Trocknen im Wasserstoffstrome bei 100° lässt sich das Jodhydrat leicht für die Analyse rein erhalten; es bilden sich bei diesem Versuche oft wohlausgebildete Tafeln von beträchtlichen Dimensionen und grosser Schönheit. Das Salz hat die Zusammensetzung



	Theorie	Versuch
Jodprocente	50,39	50,35.

Das Benzylphosphin verbindet sich auch mit concentrirter Chlor- und Bromwasserstoffsäure; ich bin aber nicht im Stande gewesen, diese Verbindungen in Krystallen zu erhalten. Das Chlorhydrat giebt mit Platinchlorid einen gelben, unlöslichen Niederschlag.

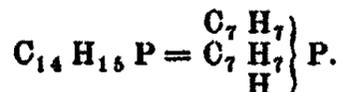
Das Benzylphosphin bildet sich nach der Gleichung

$$2C_7 H_7 Cl + 2[H_2 P \cdot H I] + Zn O = 2[(C_7 H_7) H_2 P \cdot H I] + Zn Cl_2 + H_2 O.$$

Diese Gleichung drückt aber nur eine Phase der Reaction aus, in

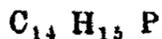
welcher gleichzeitig verschiedene andere Producte auftreten. Von diesen habe ich bisher nur das secundäre Phosphin der Benzylreihe, das Dibenzylphosphin, im Zustande der Reinheit erhalten.

Dibenzylphosphin.



Diese Verbindung ist in der nach der Destillation des Benzylphosphins in der Retorte zurückbleibenden Flüssigkeit enthalten. Bei längerem Stehen, zumal in Gegenwart von festem Alkali, erstarrt diese Flüssigkeit zu einem weichen Krystallbrei, den man auf einem Leinwandfilter sammelt, um so das Feste durch Pressen von der anhängenden Flüssigkeit möglichst zu trennen. Die noch immer stark gefärbten Krystalle werden nunmehr in siedendem Alkohol gelöst und die Lösung mit wenig Thierkohle behandelt. Die farblos gewordene Flüssigkeit setzt beim Erkalten schöne weisse Krystalle der neuen Verbindung ab. Eine nochmalige Krystallisation aus siedendem Alkohol liefert das Dibenzylphosphin im Zustande vollendeter Reinheit. So dargestellt bildet das Phosphin grosse gewöhnlich stern- oder büschelförmig vereinigte glänzende vollkommen geruch- und geschmacklose Nadeln, welche in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol schwer, in siedendem Alkohol leichter löslich sind. In Aether sind sie nahezu unlöslich. Die Krystalle schmelzen bei 205°; bei höherer Temperatur verflüchtigen sie sich, aber nicht ohne partielle Zersetzung. Mit dem Eintritt der zweiten Benzylgruppe sind die basischen Eigenschaften, welche in dem Benzylphosphin noch in sehr bestimmter Weise hervortreten, vollkommen erloschen. Das Dibenzylphosphin löst sich in keiner Säure auf, auch ist es mir nicht gelungen, das Platinsalz der Verbindung darzustellen. Das aromatische secundäre Phosphin unterscheidet sich also sehr wesentlich von den secundären Phosphinen der Methyl- und Aethylreihe, welche noch scharf ausgesprochene Basen sind. Uebrigens ist diese Abwesenheit basischen Charakters nicht befremdlich, da ja auch bei den secundären aromatischen Aminen die Verbindungsfähigkeit für Säuren nur noch eine schwache ist. Die Verschiedenheit des Dibenzylphosphins von den entsprechenden Körpern der gewöhnlichen Alkoholreihen giebt sich überdies in seinem Verhalten zum Sauerstoffe zu erkennen, denn während das Dimethyl- und das Diaethylphosphin mit der Luft in Berührung sich schon bei Mitteltemperatur entzünden, übt der Sauerstoff auf die dibenzylirte Phosphorbase selbst bei erhöhter Temperatur

nicht die allergeringste Wirkung aus. Da das Dibenzylphosphin keine Verbindung eingeht, so musste man sich begnügen die Formel



durch die Analyse der Substanz selbst festzustellen:

	Theorie	Versuch		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	78,50	78,75	78,37	—
Wasserstoff	7,01	6,99	6,77	—
Phosphor	14,49	—	—	13,6
	100,00.			

Die Bildung des Dibenzylphosphins erfolgt nach der Gleichung:
 $2 C_7 H_7 Cl + H_3 P. HI + Zn O = (C_7 H_7)_2 H P. HI + Zn Cl_2 + H_2 O.$

Benzylphosphin und Dibenzylphosphin sind aber nicht die einzigen phosphorhaltigen Producte der Einwirkung des Benzylchlorids auf das Jodphosphonium. Die Mutterlauge des Dibenzylphosphins enthält noch einen anderen Phosphorkörper. Der Gedanke lag nahe, in dieser Flüssigkeit die Gegenwart des Tribenzylphosphins zu vermuthen; es ist mir indessen trotz mehrfacher Anläufe bis jetzt nicht gelungen, diesen Körper zu fassen. Die Mutterlauge des Dibenzylphosphins besteht zum grossen Theile aus einer klebrigen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol löslichen, mit Blei verbindbaren Substanz, welche einer kleinen Menge krystallisirbarer Materie, die möglicher Weise nichts anderes ist als Dibenzylphosphin, hartnäckig anhängt. Alle Versuche, diese klebrige Substanz, welche saure Eigenschaften zu haben scheint, in eine der Analyse zugängliche Form zu bringen, sind bis jetzt gescheitert.

Bei Anstellung der hier beschriebenen Versuche, die zum grossen Theile schon im Laufe des verflossenen Sommers ausgeführt wurden, habe ich mich noch der werthvollen Hilfe des Hrn. F. Hobrecker erfreut, für welche ich ihm schliesslich meinen besten Dank ausspreche.

35. A. W. Hofmann: Ueber die Oxydationsproducte der Methyl- und Aethylphosphine.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium, XCV; vorgetragen vom Verfasser.)

Bei mehrfachen Phosphorbestimmungen, welche im Laufe der neuen Untersuchungen über die Phosphine ausgeführt worden sind, ergab es sich, dass diese Körper, und zumal die Glieder der Methylreihe, Oxydationsmitteln gegenüber, eine ganz bemerkenswerthe Beständigkeit zeigen. Wurden die Körper nach der von Hrn. Carius vorgeschlagenen Methode mit Salpetersäure in zugeschmolzener Röhre erhitzt, so ist, wenn nach der ursprünglichen Angabe mit einer nicht

ganz concentrirten Salpetersäure und bei mässiger Temperatur gearbeitet wurde, mehrfach der Fall vorgekommen, dass die dem Rohre entnommene Flüssigkeit in geeigneter Weise mit Magnesiumsalzen behandelt, gar keinen Niederschlag gab. Liess man die stärkste rauchende Salpetersäure bei höheren Temperaturen wirken, so bildete sich allerdings Phosphorsäure, aber nur, wenn man bei den ganz extremen Temperaturen operirte, wie sie Hr. Carius*) in seiner späteren Vorschrift empfiehlt, wurde die ganze Menge des Phosphors durch Magnesiumsalze fällbar gemacht. Es schien von Interesse, die Producte, welche sich durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die primären und secundären Phosphorbasen bilden und welche Hr. Paul Thenard bei seiner unvollendet gebliebenen Untersuchung der Phosphorbasen wahrscheinlich, theilweise wenigstens, schon in den Händen gehabt, aber nicht genauer erforscht hat, einer näheren Prüfung zu unterwerfen.

Der Versuch hat gezeigt, dass unter diesen Umständen neue Säuren von grosser Beständigkeit und nur geringer Flüchtigkeit entstehen und es war hiermit für diese ganze Gruppe von Phosphorkörpern auch alsbald eine sehr einfache Methode der Phosphorbestimmung gegeben. Man brauchte die zu untersuchende Substanz nur, je nach den Umständen, in starker Salzsäure oder Salpetersäure zu lösen, die Flüssigkeit langsam mit rauchender Salpetersäure zu versetzen und die Lösung nach dem Eindampfen mit einem Ueberschusse von Natriumcarbonat zu behandeln, zu trocknen und im Tiegel zu schmelzen; auf diese Weise erfolgte die Oxydation des Phosphors leicht und vollständig. Alle im Folgenden erwähnten Phosphorbestimmungen sind auf diese Weise ausgeführt worden.

Versuche in der Methylreihe.

Monomethylphosphinsäure. Um das Oxydationsproduct des Methylphosphins in grösserer Menge zu erhalten, wurde ein langsamer Strom des Gases direct in rauchende Salpetersäure geleitet. Es wäre unnöthig gewesen, für diesen Zweck das Phosphingas im reinen Zustande darzustellen. Es genügte, das Methylphosphingas zu verwenden, wie es sich aus dem Rohproduct der Einwirkung des Jodmethyls auf Jodphosphonium und Zinkoxyd durch Behandlung mit Wasser entbindet.**). Dieses Gas enthält stets geringe Mengen von Phosphorwasserstoff, welcher sich bei der Berührung mit der rauchenden Salpetersäure entzündet und leicht Veranlassung zu kleinen Explosionen giebt. In dem Maasse, als das Methylphosphin reiner wird, werden diese Verpuffungen seltener und hören endlich gänzlich auf.

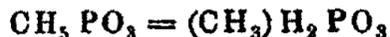
*) Carius, Diese Berichte 1870, S. 697.

**.) Hofmann, Diese Berichte 1871, S. 606.

Immer aber erscheint in Folge derselben mehr oder weniger Phosphorsäure unter den Oxydationsproducten. Zur Entfernung der Salpetersäure wurde die Flüssigkeit mehrfach auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand alsdann in Wasser gelöst und zur Abscheidung der Phosphorsäure mit Bleioxyd gekocht. Es entstand ein in Wasser unlösliches Bleisalz, welches sich aber in Essigsäure auflöste und dabei nicht unerhebliche Mengen Bleiphosphat zurückliess. Wird diese essigsaure Lösung mittelst Schwefelwasserstoffs vom Blei befreit, so bleibt der neue Körper nach dem Verjagen der Essigsäure auf dem Wasserbade als eine ölige Flüssigkeit zurück, welche nach dem Erkalten bald zu einer weissen wallrathähnlichen Krystallmasse erstarrt. Die so gewonnenen Krystalle, welche sich in bestimmbarren Formen nicht erhalten liessen, sind hygroskopisch, aber nicht zerfliesslich. In Wasser lösen sie sich leicht; die Lösung röthet Lackmuspapier und besitzt einen angenehm sauren Geschmack. Die Krystalle lösen sich auch in Alkohol. In Aether sind sie etwas weniger löslich als in Alkohol; die alkoholische Lösung wird indessen durch Aether nicht gefällt. Bemerkenswerth ist die Stabilität der Substanz; dass sie von rauchender Salpetersäure nicht verändert wird, ergibt sich schon aus ihrer Darstellung, allein sie lässt sich zum Oefteren selbst mit Königswasser eindampfen, ohne die geringste Veränderung zu erleiden.

Die neue Verbindung schmilzt bei 105° , sie ist, zum grossen Theile wenigstens, ohne Zersetzung flüchtig; bei sehr starkem Erhitzen aber entwickelt sich etwas brennbares Gas, und es bleibt ein Rückstand von wenig Phosphorsäure, dem mehr oder weniger Kohle beigemischt ist.

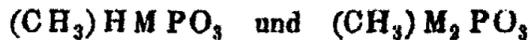
Die Analyse zeigte, dass das Methylphosphin bei der Behandlung mit Salpetersäure 3 Atome Sauerstoff fixirt hat. Der Formel



entsprechen folgende Werthe

Theorie		Versuch				
		I.	II.	III.	IV.	
C	12	12,50	13,21	12,5	—	—
H ₅	5	5,21	5,43	5,26	—	—
P	31	32,29	—	—	33,85	32,09
O ₃	48	50,00	—	—	—	—
	96	100,00				

Die neue Substanz ist eine wohlcharakterisirte Säure; ich will sie mit dem an die Spitze des Paragraphen gestellten Namen Monomethylphosphinsäure oder schlechtweg Methylphosphinsäure bezeichnen. Sie bildet zwei Reihen von Salzen, deren Zusammensetzung in den Formeln



gegeben ist.

Die primären (sauren) Salze entstehen bei der Einwirkung der Metallcarbonate oder bei unvollkommener Sättigung mit den freien Basen. Zur Darstellung der secundären (neutralen) Salze muss die Säure mit den freien Basen vollständig gesättigt werden; sie lassen sich indessen auch aus den Carbonaten darstellen, wenn letztere, wie dies bei den Alkalicarbonaten der Fall ist, die frei werdende Kohlensäure fixiren können. Die primären Methylphosphinate haben eine saure Reaction, die secundären Salze reagiren alkalisch. Die Alkalisalze sind löslich und nur wenig krystallisationsfähig; die Ammoniumsalze verlieren beim Abdampfen das Ammoniak und hinterlassen die Säure. Von den Metallsalzen, zumal den primären, sind viele unlöslich oder schwerlöslich.

Methylphosphinsaures Silber. Wird die Säure mit Silberoxyd gesättigt und die Lösung bis zur Consistenz eines Syrups eingedampft, so schießt das primäre Silbersalz in schönen weissen Nadeln an, welche sich aber bei der Berührung mit Wasser und selbst mit Alkohol ausserordentlich leicht unter Abscheidung der freien Säure in das secundäre Salz verwandeln.

Die Analyse des mittelst Silberoxyds gewonnenen und mit Wasser gewaschenen Salzes gab Zahlen, welche zeigten, dass man es mit einem nahezu reinen secundären Salze zu thun hatte. Um dieses Salz ganz rein zu erhalten, wurde die Lösung der Säure mit Ammoniak möglichst genau neutralisirt und mit Silbernitrat gefällt. Es ist ein weisser, amorpher, in Wasser nahezu unlöslicher Niederschlag.

Die Formel dieses Salzes



verlangt folgende Werthe:

	Theorie		Versuch			
			I.	II.	III.	IV.
C	12	3,87	3,83	—	—	—
H ₃	3	0,97	0,99	—	—	—
Ag ₂	216	69,68	—	68,84	69,43	69,44
P	31	10,00	—	9,99	—	—
O ₃	48	15,48	—	—	—	—
	310	100,00				

Methylphosphinsaures Blei. Kocht man eine wässrige Lösung von Methylphosphinsäure mit einer nicht ganz ausreichenden Menge Bleioxyd, so beobachtet man gleichzeitig die Bildung des primären und des secundären Salzes, welches letztere als weisses, schweres, amorphes Pulver in der heissen Flüssigkeit zu Boden sinkt, während ersteres beim Erkalten der Flüssigkeit in schönen, langen, glänzenden, weissen Nadeln anschießt. Das Salz zerlegt sich bei dem Waschen mit Wasser, wie die Silberverbindung, in das secundäre Salz und freie

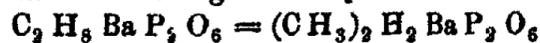
Säure; in der That gaben mehrere mit den gewaschenen Krystallen angestellte Analysen Zahlen, welche zwischen den dem primären und secundären Salze entsprechenden Werthen liegen.

Das secundäre Salz wird indessen ohne Schwierigkeit rein erhalten, wenn man die Lösung des gleich zu erwähnenden Bariumsalzes mit Bleizucker fällt. Es ist ein weisser in Wasser nahezu unlöslicher, in Essigsäure löslicher Niederschlag von der Formel



	Theorie	Versuch
Blei	78,77	78,77.

Methylphosphinsaures Barium. Es wurde durch Kochen der Säure mit Bariumcarbonat, Verdampfen des Filtrats zur Syrupconsistenz und Fällen mit Alkohol erhalten. Weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Krystallpulver, welches sich in Wasser leicht löst. Die wässrige Lösung liefert beim langsamen Verdampfen keine Krystalle, sondern trocknet zu einem Gummi ein. Bei der Analyse erwies sich die so dargestellte Verbindung als das primäre Salz



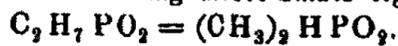
	Theorie	Versuch
Barium	41,9	42,25

Die Methylphosphinsäure hat dieselbe Zusammensetzung wie die methylphosphorige Säure; man braucht aber nur die über letztere vorliegenden Angaben mit dem oben Mitgetheilten zu vergleichen, um die Ueberzeugung zu gewinnen, dass man sich hier zwei absolut verschiedenen Individuen gegenüber befindet. Die methylphosphorige Säure ist eine nicht krystallinische ephemere Verbindung, welche sich schon beim gelinden Erwärmen in phosphorige Säure und Methylalkohol zersetzt und daher mit der ausserordentlich stabilen Methylphosphinsäure, welche sich destilliren lässt, nicht verwechselt werden kann.

Dimethylphosphinsäure. Mit diesem Namen bezeichne ich eine Säure, welche aus der secundären Methylbase durch die Einwirkung der Salpetersäure entsteht.

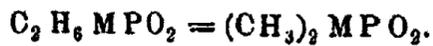
Für die Darstellung der Verbindung wurde die salzsaure Lösung von Dimethylphosphin angewendet, welche man erhält, wenn man das Rohproduct der Einwirkung des Jodphosphoniums auf das Jodmethyl nach dem Austreiben des Methylphosphins durch Wasser mit Alkali destillirt und das entwickelte Dimethylphosphin in Chlorwasserstoffsäure leitet. Vermischt man diese Lösung mit rauchender Salpetersäure, so erhitzt sich die Flüssigkeit unter Entwicklung von salpetersauren Dämpfen zum Sieden. Die concentrirte saure Lösung wurde zur Entfernung der Salpetersäure mehrmals mit Salzsäure eingedampft, alsdann auch letztere, soweit als thunlich durch Erhitzen verjagt und die Flüssigkeit schliesslich zur Entfernung aller Salzsäure mit Silber-

oxyd gesättigt und die von dem Chlorsilber abfiltrirte Silbersalzlösung durch Schwefelwasserstoff gefällt. Diese Lösung von Neuem auf dem Wasserbade eingedampft, erstarrt allmählich zu einer weissen paraffinartigen, an der Luft schwach braun werdenden Krystallmasse, welche in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich ist. Diese Lösungen haben eine entschieden saure Reaction. Die Krystalle schmelzen schon bei 76°; bei höherer Temperatur verflüchtigen sie sich ohne Zersetzung; das Destillationsproduct zeigt denselben Schmelzpunkt wie die undestillirte Säure. Die Dimethylphosphinsäure ist für die Analyse weniger geeignet als die Methylphosphinsäure; man hat sich daher begnügt, ihre Zusammensetzung durch die Analyse des Silbersalzes festzustellen. Aus der Untersuchung dieses Salzes ergibt sich die Formel

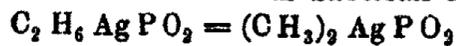


Das Dimethylphosphin hat daher bei der Behandlung mit Salpetersäure nicht 3 Atome Sauerstoff, wie das Methylphosphin, sondern nur 2 Atome aufgenommen.

Die Dimethylphosphinsäure bildet nur eine Reihe von Salzen von der Formel



Dimethylphosphinsaures Silber. Das Salz wurde durch Sättigen der rohen noch Salzsäure enthaltenden Säure mit Silberoxyd, Abdampfen der filtrirten Lösung und Fällung der höchst concentrirten Flüssigkeit mit absolutem Alkohol gewonnen. Es sind feine verfilzte weisse Nadeln, ausserordentlich löslich in Wasser, sehr wenig löslich in absolutem Alkohol und Aether. Das Silbersalz hat die Formel



welcher folgende Werthe entsprechen

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C ₂	24	11,94	11,99	—	—
H ₆	6	2,99	3,01	—	—
Ag	108	53,73	—	52,84	53,76
P	31	15,42	—	—	—
O ₂	32	15,92	—	—	—
	201	100,00			

Dimethylphosphinsaures Barium. Durch Kochen der reinen Säurelösung mit einem Ueberschusse von gefällttem Bariumcarbonat wird eine neutrale Flüssigkeit erhalten, welche auf dem Wasserbade verdampft zu einem klaren Firniss eintrocknet. Mit einem harten Körper berührt, wird dieser Firniss undurchsichtig und zeigt Neigung zum Krystallisiren. Er ist auch in Weingeist löslich.

Dimethylphosphinsaures Blei. Darstellung wie die des Bariumsalzes, nur dass das Blei nicht als Carbonat, sondern als Oxyd angewendet wurde. Auch in den Eigenschaften gleicht es dem Barium-

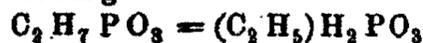
salz; der Firnis löst sich in wenig Wasser, trübt sich aber bei Zusatz einer grösseren Menge. Einige Bleibestimmungen zeigten überschüssiges Blei, was nicht befremden kann, wenn man die grosse Neigung des Bleis basische Salze zu bilden und die Abwesenheit aller Kennzeichen bedenkt, welche die Reinheit der Verbindung garantiren.

Versuche in der Aethylreihe.

Um die in der Methylreihe gesammelten Erfahrungen noch an weiteren Beobachtungen zu prüfen, habe ich auch die den neuen Säuren entsprechenden Aethylkörper einem allerdings nur cursorischen Studium unterworfen.

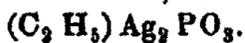
Aethylphosphinsäure. Darstellung, Aussehen und Eigenschaften dieser durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Aethylphosphin gebildeten Säure gleichen in jeder Beziehung denen des entsprechenden Methylphosphinkörpers. Die Aethylverbindung schmilzt schon bei 44° und lässt sich ebenfalls destilliren. Sie ist gleichfalls in Wasser ausserordentlich löslich, wird aber anfangs nur schwer von Wasser benetzt.

Die Zusammensetzung



wurde durch die Analyse des Silbersalzes festgestellt.

Es wurde durch theilweise Sättigung der Säure mit Silberoxyd und Fällung der concentrirten Flüssigkeit mit Alkohol und Waschen des Niederschlags mit Wasser gewonnen. Amorphes, gelbliches Pulver, unlöslich in Wasser und Alkohol, von der Formel



Theorie

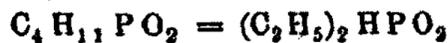
Versuch

I. II.

Silber 66,66 66,54 65,81

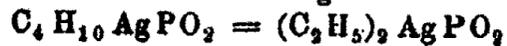
Die letzte Zahl (II) bezieht sich auf ein Salz, welches wie oben beschrieben dargestellt worden war, nur dass man in der Hoffnung, das primäre Silbersalz zu erhalten, den durch Alkohol gefällten Niederschlag nicht mit Wasser gewaschen, sondern nur abgepresst hatte.

Diaethylphosphinsäure. Auch bei der Behandlung des Diaethylphosphins mit Salpetersäure werden dieselben Erscheinungen beobachtet, wie in dem entsprechenden Versuche mit Dimethylphosphin. Die gebildete Säure habe ich indessen nicht im krystallisirten Zustande, sondern nur als Flüssigkeit beobachtet; selbst in einer Kältemischung von -25° wurde sie nicht fest. Auch in diesem Falle ist die Zusammensetzung der Säure



durch Darstellung des Silbersalzes und Bestimmung des Silbers in demselben fixirt werden.

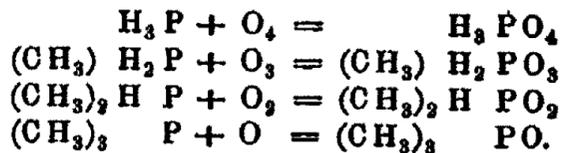
Wird die Lösung der Säure mit Silberoxyd gekocht, bis sie nahezu neutral geworden ist, alsdann eingedampft und mit Alkohol versetzt, so scheiden sich feine, verfilzte Nadeln von diäthylphosphinsaurem Silber aus, welche die Zusammensetzung



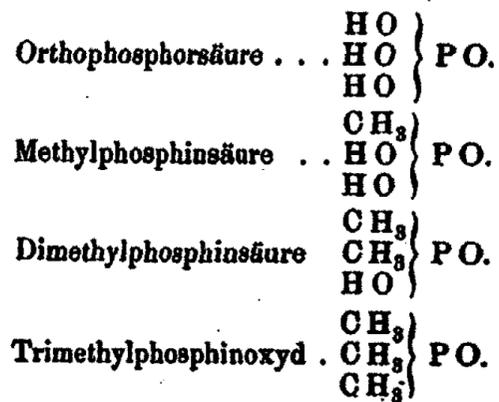
besitzen.

	Theorie	Versuch
Silber . . .	47,16	47,52.

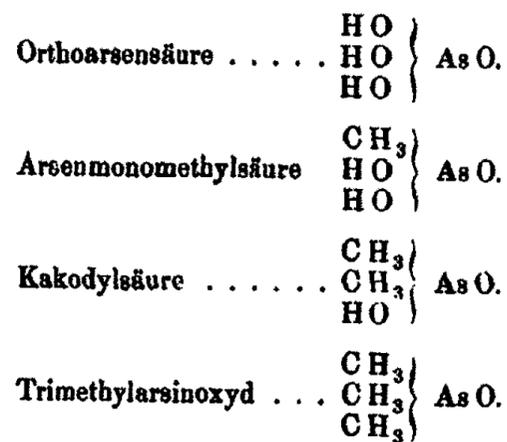
Es ist nicht uninteressant, das Verhalten des Phosphorwasserstoffs unter dem Einflusse kräftiger Oxydationsmittel mit demjenigen seiner methylirten und äthylirten Substitutionsproducte zu vergleichen. Der Phosphorwasserstoff fixirt bei der Behandlung mit concentrirter Salpetersäure 4 Atome Sauerstoff und verwandelt sich in die dreibasische Orthophosphorsäure; das Methylphosphin verbindet sich nur mit 3 Atomen Sauerstoff, indem die zweibasische Methylphosphinsäure gebildet wird; unter denselben Bedingungen eignet sich das Dimethylphosphin nicht mehr als 2 Atome Sauerstoff an, um in die einbasische Dimethylphosphinsäure überzugehen; das Trimethylphosphin endlich fixirt nur 1 Atom Sauerstoff; es entsteht das schon vor Jahren von Hrn. Cahours und mir beobachtete Trimethylphosphinoxid, welches sich nicht mehr mit Metallen verbindet. Man gelangt auf diese Weise zu folgender Reihe:



Ein Blick auf diese Reihe zeigt zunächst, dass alle hier verzeichneten Körper sich an die Phosphorsäure anlehnen. Die aus den Methylphosphinen entstehenden Körper sind Phosphorsäuren, deren Hydroxylgruppen stufenweise durch Methyl ersetzt sind.



Diese symmetrisch gegliederte Reihe steht nicht allein. Eine ganz analoge Reihe leitet sich von der Orthoarsensäure ab; ihre Glieder entstehen aber in anderer Weise als die Phosphorkörper. Die der Methylphosphinsäure entsprechende Verbindung ist die von Hrn. Baeyer*) entdeckte Arsenmonomethylsäure, die der Dimethylphosphinsäure correspondirende, die altbekannte Kakodylsäure von Hrn. Bunsen, das Trimethylarsinoxyd endlich ist von Hrn. Cahours**) durch Oxydation des Trimethylarsins erhalten worden.



Mit der Darstellung der Methyl- und Dimethylphosphinsäure hat demnach die unverkennbare Analogie der beiden Elemente, Phosphor und Arsen, welche sich bereits nach so mannichfaltigen Richtungen hin hat verfolgen lassen, eine neue Bestätigung gefunden. Ich hoffe, dass die Fortsetzung dieser Studien solcher Bestätigungen noch andere bringen wird, und zweifle namentlich nicht, dass man für die Glieder der Kakodylreihe, aus denen man die Arsenmonomethylsäure und die Kakodylsäure gewonnen hat, bald auch die analogen Phosphorkörper auffinden wird, wie denn auch die Entdeckung der primären und secundären Arsine, deren Oxydation dieselben Säuren liefern würde, nicht lange mehr auf sich warten lassen dürfte.

Ich kann diesen Aufsatz nicht schliessen, ohne dankbar der trefflichen Hilfe zu gedenken, welche mir Hr. E. Mylius bei Anstellung der beschriebenen Versuche geleistet hat.

*) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. CV. 268, CVII. 286.

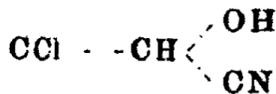
**) Cahours, Ann. Chem. Pharm. CXII. 280.

36. C. Bischoff und A. Pinner: Ueber Chloralcyanhydrat und Trichlormilchsäure.

Vorläufige Mittheilung.

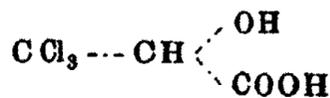
(Aus d. Berl. Universitäts-Laboratorium XCVI; vorgelegt v. Hrn. Bischoff.)

Bei der Einwirkung der Blausäure und Salzsäure auf Chloral erhielt Städeler*) nach einer vorläufigen Mittheilung eine syrupartige, der Milchsäure ähnliche Säure, deren Untersuchung nicht weiter fortgeführt ist. Wir haben die Untersuchung wieder aufgenommen und einerseits die Einwirkung der Blausäure allein auf Chloral, andererseits die der Blausäure und Salzsäure untersucht. Digerirt man starke wässrige Blausäure im Ueberschuss mit Chloral mit aufsteigendem Kühler und dampft die klar gebliebene Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, so bleibt ein dünnflüssiger mit Wasserdämpfen zum Theil flüchtiger Syrup, der diesen einen charakterischen, etwas an Blausäure erinnernden Geruch ertheilt. Unter der Luftpumpe getrocknet, erstarrt er zu einer blumenkohlartigen Krystallmasse aus farblosen Prismen von penetrant bitterem Geschmack. In Wasser, Aether, Alkohol leicht löslich, liess er sich ohne Schwierigkeit reinigen und lieferte analytische Werthe der Formel



entsprechend. Als Spaltungsproducte wurden Chloroform, Ameisensäure und Blausäure constatirt.

Digerirt man dieses Cyanid mit mässig starker Salzsäure am aufrechtstehenden Kühler und dampft die Flüssigkeit auf dem Wasserbade ab, so bleibt Salmiak, durchtränkt von einem gelblichen Syrup, der nicht mehr die Blausäurereaction giebt. Durch Aether von der Krystallmasse getrennt und im luftverdünnten Raum getrocknet, erstarrte der Körper, der sich als Säure erwies, zu einer aus sternförmig oder kreuzförmig verwachsenen, kleinen Prismen bestehenden Krystallmasse. Durch Neutralisation mit Alkalien und Abdampfen im Vacuum giebt die Säure Salze; durch die Analyse wurde sie mit der Trichlormilchsäure



identificirt. Wir führen die Untersuchung dieser Körper fort und sind im Begriff, die Einwirkung der Blausäure und Salzsäure auf Crotonchloral auszudehnen.

*) Ann. Chem., Pharm. 105, 293.

37. J. Fr. Walker und Th. Zincke: Ein drittes Nitranilin.

(Mittheilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 18. Februar.)

Die von Kekulé aufgestellte Theorie der aromatischen Verbindungen lässt bekanntlich die Existenz von drei isomeren Biderivaten des Benzols voraussehen und für eine nicht unbedeutliche Anzahl sind in der That die Modificationen dargestellt worden. Von dem Nitranilin $C_6H_4(NO^2)(NH^2)$ hat man bis jetzt nur zwei erhalten können; das eine durch Nitriren von Anilin resp. Aniliden, das zweite durch Reduction des Binitrobenzols. Uns ist es nun gelungen, auch die dritte bislang unbekannt Modification auf verhältnismässig einfache Art darzustellen. Den Ausgangspunkt bildete das von Hübner und Alsberg erhaltene γ Bromnitrobenzol, welches sich in geringer Menge neben α Bromnitrobenzol beim Eintragen von Brombenzol in kalte rauchende Salpetersäure bildet. Wir haben verschiedene Versuche angestellt, um die günstigsten Bedingungen für die Bildung der γ Modification festzustellen und dabei gefunden, dass durch Anwendung von Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und Nitriren bei einer Temperatur von $90-95^\circ$ die besten Resultate erzielt werden.

Wie man weiss, übt der Eintritt der Nitrogruppe in den Benzolkern einen nicht unbedeutenden Einfluss auf noch vorhandene Wasserstoff- und Haloïdatome aus; ganz besonders sind es die letzteren, welche diesem Einfluss unterworfen sind. Der Austausch der Haloïdatome gegen andere Gruppen oder Elemente erfolgt bei Gegenwart von Nitrogruppen meistens ohne grosse Schwierigkeit. So tauscht z. B. das Trinitrochlorbenzol (Chlorid der Pikrinsäure), wie Clemm noch neuerdings nachwies, sein Chlor mit Leichtigkeit gegen OH oder NH_2 aus; ebenso das Binitrochlorbenzol. Viel weniger leicht wird dieses natürlich bei den Derivaten der Fall sein, welche wie die Bromnitrobenzole nur eine Nitrogruppe enthalten. Mit Ausnahme der von V. v. Richter ausgeführten Ueberführung des gewöhnlichen Bromnitrobenzols in Orthonitrophenol sind uns keine Versuche darüber bekannt geworden.

Wir haben zunächst die beiden beim Nitriren des Brombenzols entstehenden Bromnitrobenzole in Nitraniline übergeführt. Diese Umwandlung gelingt durch 10—15 stündiges Erhitzen der erwähnten Körper mit concentrirtem alkoholischem Ammoniak auf $180-190^\circ$. Das erhaltene Product wird zur Trockne verdampft und die rückständigen Nitraniline aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Das α Bromnitrobenzol (Schmelzpunkt 125°) liefert hierbei ein Nitranilin, welches identisch ist mit dem von Arppe entdeckten, später von Hofmann aus Acetanilid dargestellten Nitranilin. Es krystallisirte aus heissem Wasser in gelben Nadeln oder Blättchen,

sublimirte in glänzenden, gelben Blättchen und schmolz bei 146° . In den Lehrbüchern findet sich der Schmelzpunkt nach Arppe's zweiter Mittheilung zu 141° angegeben; in der ersten giebt er dagegen 144° an. Wir haben aus Acetanilid dargestelltes Nitranilin mit dem unsrigen in Bezug auf Schmelzpunkt verglichen und denselben ebenfalls bei 146° gefunden.

Die zweite Modification des Bromnitrobenzols (Schmelzpunkt $37-38^{\circ}$) liefert bei gleicher Behandlung ein Nitranilin, welches von den beiden bekannten verschieden ist und welches wir als Metanitrilanilin bezeichnen wollen.

Es unterscheidet sich wesentlich durch Löslichkeit, Schmelzpunkt und durch die Farbe seiner Salze. In Wasser und in Alkohol ist es bei Weitem löslicher, die Lösungen sind intensiv gelb und theilen diese Farbe auch der Haut mit. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt es sich leichter wie die beiden anderen Modificationen, das wässrige Destillat ist stark gelb gefärbt. Eine heisse wässrige Lösung trübt sich während des Erhaltens durch Ausscheidung kleiner, gelber Oeltröpfchen; später verwandeln sich die Tröpfchen in dunkelgelbe, lange, feine Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 66° liegt. In höherer Temperatur ist das Metanitrilanilin in kleinen Mengen unzersetzt flüchtig; beim Sublimiren zwischen zwei Uhrgläsern erhält man keine Krystalle, sondern nur Oeltröpfchen, die später krystallinisch erstarren. Mit Säuren bildet es ähnlich wie die beiden anderen Nitraniline, Salze von geringer Beständigkeit. Dieselben sind aber nicht farblos, sondern deutlich gelb gefärbt. In concentrirter Salzsäure ist es leicht löslich, die Lösung ist gelb gefärbt und giebt beim freiwilligen Verdunsten lange, gelbliche Nadeln des salzsauren Salzes, durch etwas Wasser werden die Krystalle sofort intensiv gelb und das Wasser nimmt durch freie Salzsäure eine saure Reaction an. In verdünnter Schwefelsäure löst sich die Base mit gelber Farbe die Lösung wird durch Verdampfen des Wassers farblos, scheidet aber keine Krystalle aus, Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. löst dieselbe leicht mit gelber Farbe, nach Zusatz von Wasser und vorsichtigem Verdunsten erhält man kleine, gelbe Krystallnadeln. Concentrirte Salpetersäure (1,5 spec. Gew.) löst das Metanitrilanilin scheinbar ohne Veränderung: auf Zusatz von Wasser tritt anfangs keine Trübung ein, nach längerer Zeit setzen sich jedoch rothe Flocken aus der Lösung ab.*)

*) Es scheint hierbei eine eigenthümliche Zersetzung des Nitranilins vor sich zu gehen; auch bei dem gewöhnlichen Nitranilin habe ich derartige Zersetzung beobachtet. Löst man Acetanilid in Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und gießt die Lösung in Wasser, so scheidet sich Nitracetanilid aus; bleibt das Gemisch jetzt stehen, so beginnt sehr bald eine geringe Gasentwicklung, während ein Geruch nach

Die oben erwähnte Reaction verknüpft in directer Weise zwei der Bromnitrobenzole mit den Nitranilinen. Für das dritte Bromnitrobenzol stellt sich die Verknüpfung in umgekehrter Weise dadurch her, dass dasselbe aus einem Nitranilin erhalten worden ist. Ausserdem ist das bei 125° schmelzende Bromnitrobenzol durch Reduction in das aus Acetanilid darstellbare Bromanilin und durch die Griesssche Reaction in das feste Bibrombenzol übergeführt worden. Es ist nun ferner möglich, die Bromnitrobenzole durch Erhitzen mit Kalilauge in Nitrophenole zu verwandeln. Aus dem α Bromnitrobenzol (Schmelzpunkt 125°) hat V. v. Richter bereits Orthonitrophenol dargestellt und wir haben dieselbe Reaction mit der isomeren bei 37—38° schmelzenden Modification ausgeführt. Diese Modification giebt beim Erhitzen mit Kalilauge in zugeschmolzenen Röhren das flüchtige Nitrophenol welches durch den Schmelzpunkt und die Bildung des Kalisalzes identificirt wurde.

Alle Umwandlungen verlaufen demnach gleichmässig, nirgends findet ein Sprung von einer Reihe in die andere statt. In der folgenden Tabelle sind die Bezeichnungen dieser Substanzen unter einander angedeutet, wobei jedoch ausdrücklich bemerkt wird, dass die Bezeichnungen Ortho-, Meta- und Parareihe in dem ursprünglichen Sinne gebraucht sind und nicht die Stellungen 1. 2. 1. 3. 1. 4. bezeichnen sollen.

Orthoreihe.	Metareihe.	Parareihe.
α Bromnitrobenzol Schmelzpunkt 125°	γ Bromnitrobenzol Schmelzp. 37—38° (Hübner & Alsberg).	β Bromnitrobenzol Schmelzpunkt 56° (Griess).
α Bromanilin (aus Acetanilid).	γ Bromanilin (Hübner & Alsberg.)	β Bromauilin (Griess).
Nitranilin (aus Acetanilid) Schmelzpunkt 146°.	Metanitranilin Schmelzpunkt 66°.	Paranitranilin Schmelzpunkt 108°.
Orthonitrophenol Schmelzpunkt 110°.	Nitrophenol Schmelzpunkt 45°.	Unbekannt.
Bibrombenzol Schmelzpunkt 89°.		Binrobenzol.

Die Glieder der Orthoreihe besitzen den höchsten Schmelzpunkt, die der Metareihe den niedrigsten; mit Wasserdämpfen scheinen sich

Nitrobenzol sich bemerkbar macht und das Nitracetanilid sich nach und nach in einen gelben Körper verwandelt, über dessen Natur ich noch nicht völlig im Klaren bin.

Th. Z.

die Paraverbindungen am schwierigsten zu verflüchtigen, die Metaverbindungen am leichtesten; ähnliche Verhältnisse finden in Bezug auf Löslichkeit statt.

Die obige Zusammenstellung fällt fast ganz mit dem Theil der von V. Meyer gegebenen Tabelle überein, welcher die aufgezählten Substanzen enthält. Nur das Dibrombenzol rechnet V. Meyer, seiner Ueberführung in Terephtalsäure zufolge, mit dem Binitrobenzol in ein und dieselbe Reihe, obgleich es aus dem Orthobromnitrobenzol durch die Griess'sche Reaction dargestellt worden ist und man durch dieselbe Reaction aus dem Binitrobenzol ein anderes, das Parabromnitrobenzol, erhalten hat. Aehnliche und noch grössere Widersprüche zeigen sich, wenn man auch die von V. von Richter ausgeführten Umwandlungen von zweifach substituirten Benzolen in Monoderivate der Benzoesäure mit in den Kreis der Betrachtung zieht. Wir sind daher der Ansicht, dass alle Reactionen, bei denen Säuren gebildet werden, mit besonderer Vorsicht zu Ortsbestimmungen benutzt werden müssen.

Gelegentlich der eben erwähnten Versuche wollen wir noch mittheilen, dass wir schon vor längerer Zeit die Bildung von zwei verschiedenen Binitrobrombenzolen beim Nitriren von Brombenzol mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Salpetersäure beobachtet haben. Auch hier scheint Wärme die Bildung der zweiten Modification zu begünstigen. Da es möglich war, dass das zweite Dinitrobrombenzol sich leichter aus dem einen oder andern Mononitrobrombenzol erhalten lassen konnte, so haben wir Ortho- und Metanitrobrombenzol mit Schwefelsäure und Salpetersäure nitriert. Beide liefern in der Kälte nitriert nur das eine schon länger bekannte Dinitrobrombenzol, ohne irgend erhebliche Mengen einer zweiten Modification und nur bei Anwendung von Wärme erhält man aus beiden neben dem gewöhnlichen ein zweites Dinitrobrombenzol in geringer Menge.

Correspondenzen.

38. R. Gerstl, aus London am 17. Februar.

Aus den zwei vorletzten Sitzungen der Chemischen Gesellschaft sind die folgenden Mittheilungen zu berichten:

Hr. D. Howard: „Ueber Chinicin und Cinchonin“. Im Verlaufe seiner Untersuchungen über die Alkaloide der Cinchonarinde hat der Verfasser gefunden, dass die von ihm bei einer frühern Ge-

legenheit beschriebene Base*) identisch mit Pasteur's Chinicin ist. Er bereitete die Base und einige ihrer Salze sowohl aus Chinin als auch aus Chinidin und konnte keinerlei Unterschied zwischen den beiden wahrnehmen. Die Chlorplatinverbindung, $C_{20}H_{24}N_2O_9 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$, das oxalsaure Salz, $2(C_{20}H_{24}N_2O_9) \cdot C_2H_2O_4 + 9H_2O$ und das weinsaure krystallisiren sehr schön, alle andern aber schwierig. Cinchonicin und seine Salze sind sehr ähnlich dem Chinicin und dessen Verbindungen, und die Base ist dieselbe, gleichviel ob sie aus Cinchonin oder Cinchonidin bereitet worden. Die alkoholische Lösung von Chinicin und die von Cinchonicin drehen den polarisirten Strahl nach rechts, letztere mehr als erstere.

In derselben Sitzung zeigte Prof. Odling ausgezeichnete Präparate einiger sehr seltener Metalle, wie Indium, Beryll, Zirkon u. a. aus Dr. Schuchardt's Fabrik in Görlitz.

Hr. W. A. Tilden: „Ueber Aloin“. Durch Behandeln von Aloin mit chlorsaurem Kali und Salzsäure — eine Methode, die Stenhouse beim Chloriren des Orcins mit Erfolg angewendet hat — wurde ein krystallisirbares Chlorsubstitutionsproduct von der Zusammensetzung $C_{17}H_{18}Cl_3O_7 + 3H_2O$ erhalten. Es ist leichter löslich in Wasser als der entsprechende Bromkörper, krystallisirt in langen, gelben, seidenglänzenden Nadeln, und giebt beim Behandeln mit Salpetersäure und Silbernitrat, Oxal- und Pikrin-, aber keine Chrysaminsäure, während Aloin in solchem Falle nebst den erstern Säuren eine reiche Ausbeute von Chrysaminsäure liefert. Die Reactionen des Aloins sowohl, als auch seiner Brom- und Chlorabkömmlinge besitzen große Analogie zu denen des Orcins.

Hr. Dr. Wright: „Ueber das Verhältniss der atomistischen Hypothese zu der symbolischen Ausdruckweise chemischer That-sachen“. Es war dies eine klare, übersichtliche Darlegung der That-sachen und Erscheinungen, auf die sich die heutige Anschauungsweise in der Chemie gründet und hatte zum Zwecke die Ueberflüssigkeit der atomistischen Hypothese zu beweisen, — alle chemischen Veränderungen und die Ergebnisse derselben liessen sich begreifen und erklären ohne jedwede Beihülfe obiger Hypothese. Die hervorragende Stelle, welche man in Lehrbüchern und Vorträgen der Atomtheorie zuweist, gebe zu sehr irrthümlichen Begriffen seitens der Lernenden Veranlassung.

Am vorgestrigen Versammlungsabende brachte Prof. Roscoe die Resultate seiner jüngsten Arbeiten über Wolfram und einige seiner Verbindungen zu unserer Kenntniss. Ueber das Aequivalentgewicht des Metalles, sowie über die Constitution seiner Verbindungen existirten, wie bekannt, verschiedene Meinungen. Persoz verwarf

*) Diese Berichte, IV, 130.

die Zahl 184 und adoptirte 153 als Aequivalent des Elementes, und, anstatt sein höchstes Oxyd WO_3 zu formuliren, erklärte er es für ein Pentoxyd; als solches stellte er das Metall in die Arsengruppe. Allein die experimentellen Beweise waren ungenügend für diese Ansicht, und die Uebereinstimmung der spec. Wärme des Elementes mit der ältern Aequivalentzahl war geradezu widersprechend. Debray's Bestimmung der Dampfdichte des Wolframchlorides wies ebenfalls auf die Richtigkeit der frühern Daten. Prof. Roscoe's Untersuchungen entscheiden nun die bestrittenen Punkte und werfen Licht auf die bisher weniger bekannten Eigenschaften der Wolframverbindungen. Der Verfasser stellte sich vor Allem das reine Metall dar. Das sogenannte reine wolframsaure Natron des Handels wurde in das Ammonsalz verwandelt, dieses durch wiederholtes Umkrystallisiren ganz rein gemacht, daraus die Wolframsäure abgeschieden, und die letztere zum Metalle reducirt. Sein spec. Gewicht bei 12° ist 19.261 und sein Atomgewicht als Mittel vieler Bestimmungen 184.04.

Hexachlorwolfram, WCl_6 , präparirte Prof. Roscoe durch Erhitzen des Metalles in einem Strome trockenen, luftfreien Chlores; werden Feuchtigkeit oder Luft nicht ausgeschlossen, so bildet sich gleichzeitig rothes Oxychlorid, das vom Hexachlorid nicht leicht getrennt werden kann. Das Metall fängt Feuer im Chlorstrome schon bei mässiger Hitze, und ein körniges Sublimat dunkelvioletter Krystalle, das in grösseren Mengen sich als eine schwarzrothe Flüssigkeit ansammelt, zeigt sich in der Röhre. Um dieses Product rein zu erhalten muss es mehrere Mal in einer Chloratmosphäre destillirt und schliesslich im Wasserstoffstrome rectificirt werden. Die violetten Krystalle zerfallen beim Abkühlen zu Pulver, ohne weitere Veränderung, wenn dies feste Hexachlorid rein ist; doch die geringste Beimischung von Oxychlorid veranlasst die Absorption von Feuchtigkeit aus der Luft unter Entwicklung von Salzsäurewolken. Das reine WCl_6 wird nur sehr langsam von kaltem Wasser angegriffen, aber wenn es Spuren von $WOCl_4$ enthält, so wird es unmittelbar in eine grüne Sauerstoffverbindung zerlegt. Es ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, aus dem es in hexagonalen Tafeln herauskrystallisirt. Die Bestimmung des Schmelzpunktes ist etwas schwierig, da das Flüssigwerden allmählig stattfindet, und die mindeste Beimischung einer Unreinigkeit den Schmelzpunkt bis auf 180° herabdrückt, welche Zahl von ältern Beobachtern als der Schmelzpunkt des Hexachlorides angegeben wurde. Hr. Prof. Roscoe fixirt den Schmelzpunkt auf 275° (corrigirt) und den Erstarrungspunkt 270° (corrigirt). Die Dampfdichtebestimmung wurde im Schwefeldampf bei 440° und im Quecksilberdampf bei 350° vorgenommen. Das Mittel dreier Versuche bei 440° war 168.8, das Mittel zweier Versuche bei 350° war 190.6. Dies deutet wohl eher auf Dissociation, als dass, wie Persoz ver-

muthete, das Atomgewicht unrichtig sei. Dass wirklich Dissociation stattfindet, wurde durch ein directes Experiment nachgewiesen. Das Hexachlorid wurde mehrere Stunden lang in einem nach aufwärts gerichteten Destillirapparate unter Durchleiten eines Stromes trockener Kohlensäure erhitzt, — es zeigte sich eine fortwährend vor sich gehende Entwicklung von Chlor. Pentachlorwolfram in gleicher Weise behandelt erleidet keine solche Zersetzung.

Durch Reduction des Hexachlorides mittelst Wasserstoffs, und wiederholte Destillation des dabei erhaltenen Produktes im Hydrogenstrome erhält man lange, schwarze, glänzende Nadeln, reines Pentachlorid, welches, wenn zu Pulver zerrieben, eine dem mangan-sauren Kali ähnliche dunkelgrüne Farbe besitzt. Die Krystalle sind sehr hygroskopisch; bei Behandlung derselber mit grössern Mengen Wassers erhält man eine olivengrüne Lösung, obgleich der grösste Theil des Pentachlorides in das blaue Oxyd und in Salzsäure übergeht. Wolframpentachlorid schmilzt bei 248° , erstarrt bei 242° und siedet bei 275.6° (corr.). Das Mittel dreier Dampfdichtebestimmungen im Schwefeldampf (440°) war 186.2; die theoretische Zahl ($H = 1$) ist 180.7. Das Molekül des Pentachlorides enthält somit ein Atom ($W = 184$) Metall.

Das Wolframtetrachlorid, WCl_4 , bleibt als fester Rückstand, wenn man Hexachlorid, oder ein Gemenge von Hexa- und Pentachlorid in einem Wasserstoff oder Kohlensäurestrome destillirt. Es ist ein lockeres, graubraunes, krystallinisches Pulver, sehr hygroskopisch, wird durch kaltes Wasser in ein braunes Oxyd und Salzsäure zerlegt, verflüchtigt sich nicht und schmilzt nicht unter gewöhnlichem Drucke, zerfällt aber beim Erhitzen in Pentachlorid und in Dichlorid. Erbitzt im Wasserstoffstrome bis zum Schmelzpunkte des Zinks liefert das Tetrachlorid metallisches Wolfram.

Das Dichlorid, WCl_2 , entsteht, wie eben bemerkt worden, beim mässigen Erhitzen des Tetrachlorides; es kann aber auch durch Reduction des Hexachlorides bei sehr hohen Temperaturgraden dargestellt werden. Es erscheint als graues, glanzloses, nichtkrystallinisches Pulver, das, der Luft ausgesetzt, sich bald ändert, und durch Wasser, unter Entwicklung von Wasserstoff in braunes Oxyd umgewandelt wird.

Verschiedene Versuche, die fehlenden Chloride WCl_3 und WCl zu bereiten, blieben fruchtlos.

Die Oxychloride, $WOCl_4$ und WO_2Cl_2 , des Wolframs sind bereits gut untersucht worden; dessen ungeachtet zweifelt Persoz an der Existenz derselben, und auch Debray hat Zweifel, in Folge der abnormalen Dampfdichtezahl, die er für das Monoxychlorid erhalten. Man gewinnt diese letztere Verbindung in rubinrothen Nadeln beim Durchleiten von Chlor und Dampf eines Wolframbchlorides über das erhitzte Oxyd oder Oxychlorid desselben Metalles.

Die Krystalle schmelzen bei 210.4° , erstarren bei 206.7° ; die geschmolzene Masse kocht bei 227.5° (corr.). Debray fand 148 für die Dampfdichte dieses Körpers, während die theoretische Zahl 171 ist; Hr. Prof. Roscoe's Experimente ergaben ein mit der letztern Zahl übereinstimmendes Resultat.

Das Dioxychlorid stellt man am besten dar durch Erhitzen des braunen Dioxydes im Chlorstrom. Es bleibt bei 440° noch flüssig, — somit konnte seine Dampfdichte nicht bestimmt werden.

Bromdämpfe wirken rasch ein auf erhitztes Wolfram. Beim Behandeln des Metalles mit Ueberschuss von Brom, wird kein Hexabromid, sondern nur das Pentabromid gebildet. Die dunklen, metallisch-glänzenden Krystalle schmelzen bei 276° , erstarren bei 273° , und kochen im geschmolzenen Zustande bei 333° (corr.). Durch Wasser wird es in das blaue Oxyd und in Bromwasserstoffsäure zerlegt. Erhitzt auf 350° in Wasserstoff, liefert es einen Körper, der sehr wahrscheinlich WBr_3 ist, der sich aber ungemein rasch zersetzt, und ein schwarzes Pulver, das Dibromid hinterlässt.

Die zwei Oxybromide des Wolframs, WOb_4 und WO_2Br_2 , bilden sich gleichzeitig beim Erhitzen eines Gemenges von zwei Theilen Wolframdioxyd und einem Theile Metall in Brom. Das Monoxybromid kann durch Sublimiren bei gelindem Erwärmen vom Dioxybromid, das zurückbleibt, getrennt werden. Beim Erhitzen bis auf Rothgluth verflüchtigen sich auch die Krystalle des Dioxybromides, und zwar ohne vorher zu schmelzen. Das Monoxybromid schmilzt bei 277° , kocht bei 327.5° , und wird durch Wasser leicht zersetzt; die andere Verbindung wird von Wasser nicht angegriffen.

Eine Jodverbindung, WJ_2 , wird erhalten beim Erhitzen von Wolfram in Joddampf und Kohlensäure bis auf Rothgluth. Sie ist unschmelzbar und kann ohne Zersetzung nicht sublimirt werden.

39. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

1278. F. J. Chaesbrough, Liverpool. (Für G. Gray, Boston, Ver. Staaten.) „Selbstgährendes Mehl“. Datirt 12. Mai 1871.

Die Darstellungsweise ist dieselbe, wie die in Pat. 916/1871 beschriebene. Siehe diese Berichte IV. Jahrg. S. 936.

1299. W. H. Balmain, St. Helen's bei Liverpool. „Reinigung von Natronsalzen.“ Datirt 13. Mai 1871.

Die Erfindung gründet sich auf die Beobachtung, dass zweifach-kohlensaures Natron in gesättigten Lösungen von Kochsalz oder von schwefelsaurem Natron oder von einer Mischung der Beiden, so gut

wie unlöslich ist. Das Bicarbonat kann daher von diesen zwei Beimengungen durch Waschen mittelst langsamer Durchtröpfelung befreit werden. Das so gewonnene, ungemein reine Product wird sodann zu einfachkohlensaurem Natron und andern Natronsalzen verarbeitet.

1305. E. Königs, Westhofen. „Behandlung von Pyriten.“
Datirt 15. Mai 1871.

Der pulverisirte Kies wird mit Salz und Eisenoxyd (und etwas Wasser) zu Ziegeln geknetet und getrocknet. Diese Ziegeln werden dann in geeigneten Oefen, zu denen die atmosphärische Luft Zutritt hat, erhitzt. Das Ergebniss dieser Operation ist das Entwickeln von Chlor und das Zurückbleiben von Glaubersalz und Eisenoxyd.

1311 W. J. Menzies, St. Helen's bei Liverpool.
(Für G. T. Lewis, Philadelphia, Ver. Staaten.) „Mineral-Dünger.“
Datirt 15. Mai 1871.

Der Patentinhaber findet, dass es hinreichend sei, die natürlichen Phosphate zu pulverisiren und zu schlämmen, um sie als Dünger zu verwenden, und dass es nicht nothwendig sei dieselben vorher in Superphosphat überzuführen.

1314. J. Wilson, Nantes, Frankr. (Für J. A. F. Lair und C. R. Bilange, Paris.) „Reindarstellung von Zucker.“
Datirt 16. Mai 1871.

Um aus Syrup oder einer geringern Sorte Zuckers ein krystallisirbares Product zu erhalten, wird das Rohmaterial mit Kalkmilch vermischt, das entstandene Kalksaccharat, nachdem es fest geworden, durch Waschen mit Wasser von den verschiedenen Salzen und organischen Stoffen befreit, und das so gereinigte Saccharat in der üblichen Weise zersetzt.

1326. J. B. Muschamp London. „Explosiv-Material.“
Datirt 16. Mai 1871.

Holzfasern werden mehrere Stunden lang mit einer Lösung von Aetznatron gekocht, dann mit reinem Wasser ausgewaschen, zerkleinert und in geheizten Kammern getrocknet. So zubereitet lässt man sie 24 Stunden lang in einer Mischung von Salpeter- und Schwefelsäure liegen und wäscht sie wieder nach dem Entfernen der Säuren. In dies einmal benutzte Bad wird dann eine zweite Portion von in obiger Weise präparirter Holzfaser eingetragen, und nach dem Herausnehmen derselben eine dritte Portion gleichen Materials. Die Producte der drei successiven Digestionen werden nun nach gutem Answaschen, je nach dem Bedarf, in verschiedenen Verhältnissen gemengt, zu Brei zerstampft, dann in Formen gepresst und getrocknet.

1337 H. Aitken und R. Mc Alley, Falkirk, Schottland.
„Alaubereitung.“ Datirt 18. Mai 1871.

Statt die Rohmaterialien bloß zu rösten, setzen die Patentbesitzer dieselben einer verkohlenden Hitze aus.

1339. E. W. Newton, London. (Für C. D. Elmer. Southhold, Ver. Staaten.) „Leuchtgasbereitung.“ Datirt 18. Mai 1871.

Wasserstoffgas wird durch einen flüssigen Kohlenwasserstoff geleitet und nachher zu Leuchtzwecken u. s. w. benutzt.

1357. H. Larkin, Theydon-Gernon; A. Leighton, Liverpool und W. White, London. „Darstellung von Bleichkalk.“
Datirt 20. Mai 1871.

Der Kalk wird als feines Pulver in einen Strom Chlores einfallen gelassen. Das Chlor wird durch Erhitzen von Eisenchlorid in Gegenwart von Sauerstoff oder auch nur von atmosphärischer Luft erhalten und mittelst Durchleitens durch Salzsäure und nachher durch kaltes Wasser gereinigt.

1363. P. Rumine, St. Petersburg. „Ozonbereitung.“
Datirt 20. Mai 1871.

Sauerstoff oder atmosphärische Luft wird aus einer engen Röhre durch die klein gemachte Flamme einer Bunsenlampe geblasen.

1364. A. G. Day, Seymour, Ver. Staaten. „Isolir-Material.“
Datirt 20. Mai 1871.

Das im Patent 1010 1871 (diese Berichte IV. 937) beschriebene künstliche Material, mit natürlichem Kautschuk und Schwefel gemengt, liefert eine gute Isolierungsmischung für Telegraphendrähte. Die Mengenverhältnisse sind: Kautschuk-Surrogat — 20, natürlicher Kautschuk — 20 bis 25, und Schwefel — 2½ Theile.

1365. R. W. Lake, London. (Für H. D. Berrett, Washington, V. St.) „Darstellung von Nitroglycerin.“ Datirt 20. Mai 1871.

Das Patent bezieht sich auf ein verbessertes Mischungsgefäß — Cylinder mit einem in demselben sich bewegenden Schaufelrade — worin das Glycerin mit den Säuren in steter Circulation erhalten wird.

1366. C. Wigg, Liverpool. „Abscheidung der edlen Metalle von Kupfererzen.“ Datirt 20. Mai 1871.

Die Erze werden klein gepocht, in einer Säure gelöst, und die Lösung wird durch Zusatz von Wasser zu solch spec. Gewichte reducirt, dass Gold und Silber durch ihre Schwere zu Boden sinken.

1374. A. M. Clark, London. (Für W. J. S. Grawitz, Marseille.)
„Metallische Farbstoffe“. Datirt 22. Mai 1871.

Das schwefelsaure Salz eines Metalles (variirend je nach gewünschter Farbe) mit schwefelsaurer Thonerde vermengt, krystallisiren gelassen, und die Krystalle dieser Doppel-Sulfate calcinirt, liefert als Endproduct die verlangte Farbe. Die Doppel-Sulfate können auch durch Zusetzung von Ammoniakalaun mittelst eines Metalloxydes dargestellt werden.

1386. S. J. V. Day, Glasgow. (Für R. W. Bender, Boston, V. St.).
„Zucker-Raffination“. Datirt 23. Mai 1871.

Der Rohzucker wird in Wasser, dem etwas phosphorsaures Natron zugesetzt worden, gelöst, die Lösung bis zur krystallisationsfähigen Concentration eingedampft, dann in Centrifugalmaschinen gebracht, um die Krystalle vom Syrup zu trennen. Dieser Syrup kann ein zweites und drittes Mal so behandelt werden, in der That so lange, als noch Krystalle aus ihm gewonnen werden können.

1406. R. Dawlings, London. (Für J. Brough und W. H. Gilson, New-York.) „Entfärben von Syrup, Fruchtsäften u. s. w.“
Datirt 25. Mai 1871.

Ein sehr geeignetes Material zum Entfärben von Syrup, geringen Zuckerarten, Oelen, ja sogar Gasen, ist kohlen-saures Eisenoxydul.

1416. B. E. R. Newlands, Charlton, Engl. „Alaun-Bereitung“.
Datirt 26. Mai 1871.

Natürlich vorkommende phosphorsaure Thonerde wird in Schwefelsäure gelöst, die Lösung vom Bodensatz decantirt, mit einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniak versetzt, und — wenn erforderlich, nach vorangegangener Concentration — krystallisiren gelassen.

1422. A. V. Newton, London. (Für V. E. Keegan, Boston, V. St.).
„Papierbrei“. Datirt 27. Mai 1871.

Holz oder sonst eine Pflanzenfaser wird mit irgend einer alkalischen oder sauren Lösung getränkt und dann hohen Hitze-graden ausgesetzt.

1467. P. Rumine, St. Petersburg. „Künstliches Altern von Wein und andern alkoholischen Flüssigkeiten“. Datirt 2. Juni 1871.

Dieser Prozess wird durch die Anwendung von Ozon oder ozonirter Luft bewerkstelligt.

1486. T. T. Blair, Liverpool. „Composition für Schiffsböden“.
Datirt 5. Juni 1871.

Um Schiffsböden oder andere unter Wasser befindliche Flächen gegen Fäulniss, Corrosion u. s. w. zu schützen, wird in dieser Specification ein Gemenge von Quecksilber, Harz, Talg (oder sonst ein thierisches Fett) und Kreide vorgeschlagen. Die Mischungsverhältnisse sind: Quecksilber: 14, Harz: 31, Talg: 31, Kreide: 18 und von irgend einem beliebigen Farbstoffe 6 Theile.

Nekrologe.

Adolph Strecker.

Professor der Chemie in Würzburg.

Noch sind die Wunden nicht verharracht, welche der Hochschule Würzburg durch das am 17. Februar 1869 erfolgte Ableben des ordentlichen Professors der Chemie, Joseph von Scherer, geschlagen worden,*) und schon wieder liegt mir die traurige Pflicht ob, den Mitgliedern der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin von dem am 7. November laufenden Jahres unerwartet schnell eingetretenen Tode des Amtsnachfolgers Scherer's, des edlen und hochbegabten Adolph Strecker, Kenntniss zu geben und dem Andenken des uns Entrissenen einige Worte der Erinnerung zu weihen.

Adolph Strecker wurde am 21. October 1822 in Darmstadt — der Vaterstadt so vieler ausgezeichneten Chemiker — geboren als vierter Sohn des Grossherzoglich Hessischen Archivrathes und Ehrenbürgers der Stadt Darmstadt, Ludwig Strecker. Er besuchte acht Jahre lang das Gymnasium seiner Vaterstadt und trat im April 1838 aus der obersten Klasse desselben in die höhere Gewerbeschule über, welcher er noch 2½ Jahre angehörte. Ostern 1840 bestand er mit gutem Ertolge die Maturitätsprüfung und bezog mit Beginn des Wintersemesters 1840 die Landes-Universität Giessen, um sich dem Studium der Naturwissenschaften, insbesondere dem der Chemie, für welche Wissenschaft Str. schon als Knabe eine grosse Vorliebe an den Tag gelegt, zu widmen. In Giessen blieb Str. bis zum Schlusse des Sommersemesters 1842. Er besuchte daselbst Liebig's Laboratorium und hörte neben des grossen Meisters Vorlesungen über unorganische

*) Vergl. diese Berichte II. S. 108.

und organische Chemie, noch Collegien bei H. Kopp, Buff und Fr. Knapp.

Nachdem Strecker am 22. August 1842 in Giessen als Doctor der Philosophie promovirt, wurde er, noch nicht zwanzig Jahr alt, als Lehrer an der Realschule zu Darmstadt angestellt, wo er an den beiden oberen Cursen Physik, Mathematik, Botanik und Mineralogie vorzutragen hatte.

Im Mai bot ihm Professor Liebig in Giessen die Stelle eines Vorlesungsassistenten an. Strecker zog es jedoch vor, vorläufig noch in der ihm liebgewordenen Stellung in Darmstadt zu verbleiben, und erst im März 1846, als von Liebig der höchst ehrenvolle Ruf an ihn erging, als Privatassistent in das Liebig'sche Laboratorium einzutreten, übersiedelte er nach Giessen, um von nun an alle seine Kräfte unter des grossen Lehrers Führung ausschliesslich dem Ausbau der Chemie zu widmen. Es war ihm von diesem Augenblicke an, bis zu seinem, ach! nur allzufrüh erfolgten Tode, vergönnt, mehr als die meisten seiner Zeit- und Fachgenossen, schöpferisch in die Entwicklung der Chemie einzugreifen und fünf Lustren hindurch Arbeiten zu Tage zu fördern, durch welche sein Name für alle Zeiten in das grosse Buch der Geschichte der Naturwissenschaften in unvergänglichen Zügen eingetragen ist.

In der Stellung als Privatassistent Liebig's verblieb Strecker bis Ende 1848. Am 20. Januar 1849 erwarb er die *facultas legendi* und habilitirte sich als Privatdocent der Chemie in der philosophischen Facultät seiner Landes-Universität.

In die Zeit seines Aufenthaltes in Giessen fallen zahlreiche und werthvolle Arbeiten, die ausnahmslos in den Annalen der Chemie und Pharmacie veröffentlicht wurden, an deren Redaction er jahrelang den regsten Antheil nahm. Eine seiner ersten Abhandlungen (1846) hatte die Bestimmung der Atomgewichte des Silbers und Kohlenstoffs zum Gegenstand, ihr folgten Untersuchungen über die Reaction der Milchsäure; über die von Barreswil vorgeschlagene Trennung des Kobalts vom Mangan; über die Zersetzung der Hippursäure durch Salpetersäure und Stickoxyd; über die gepaarten Verbindungen, wobei er das Mangelhafte der von Laurent und Gerhardt gegebenen Definition dieser Verbindungen hervorhob; über die Flechtensäuren und die in den Flechten enthaltenen Farbstoffe; über die Einwirkung des Stickoxydes auf Glycocol; über die Trennung des Nickels und Kobalts von Mangan und die wahrhaft klassische Untersuchung über die Ochsen-galle, an die sich eine 1847 gemeinschaftlich mit Gundelach ausgeführte Arbeit über die Schweinsgalle und die Gallen anderer Thiere anschloss.

Unter den vielen Arbeiten und Notizen aus den Jahren 1849 und 1850, die uns ein Bild von der aussergewöhnlichen und erfolg-

reichen Thätigkeit des jungen Forschers geben, seien nur angeführt seine Untersuchungen über Styron und Styracin; über Tyrosin, über Nitromannit, Phloridzin; über die künstliche Bildung von Milchsäure und Alanin; über die Gewinnung und Analyse von Aschen, in welcher Arbeit er der von Heinrich Rose veröffentlichten Abhandlung über den gleichen Gegenstand, wenn auch bescheiden, doch furchtlos und nur von dem Streben nach Wahrheit beseelt, entgegentrat. In die gleiche Epoche fällt die im Verein mit J. Wolff ausgeführte Untersuchung über die Farbstoffe der Krappwurzel, die für sich und im Zusammenhange mit den späteren Arbeiten Strecker's über das Alizarin, ohne alle Widerrede das erste Glied einer langen Kette bildet, deren Ende in den bewunderungswürdigen Arbeiten von Graebe und Liebermann, über die künstliche Darstellung des Alizarin's und Anthracens, zu suchen ist.

Obgleich in Gleasen in angenehmen Verhältnissen und in einem Kreise gleichgesinnter und gleichstrebender Männer lebend, von denen gegenwärtig ein guter Theil auf dem Katheder und in der chemischen Fabrik die ehrenvollste Stellung einnimmt, lag es doch in der Natur der Verhältnisse, dass Strecker's Wirkungskreis in der Universitätsstadt an der Lahn ein eng begrenzter bleiben musste. Er richtete daher seine Augen auf Berlin, um dort seine Docentenlaufbahn fortzusetzen.

Durch den Tod des Professors der Chemie, R. F. Marchand in Halle (2. August 1850), und die erfolgte Berufung des Docenten W. Hantzsch in Berlin als Marchand's Nachfolger, zeigte sich in Berlin eine überaus günstige Gelegenheit zur Gründung eines grösseren Laboratoriums. Schon waren die Unterhandlungen über den Ankauf des Hantzsch'schen Laboratoriums im Gange. Schon waren Strecker's Präparate nach Berlin gesandt und es harrte nur noch der Bestimmung des Tages für ein Colloquium von Seiten des Dekanates der philosophischen Facultät, da vernahm Strecker, dass die Professur der Chemie an der Universität in Christiania erledigt und in öffentlichen Blättern ausgeschrieben sei. Er bewarb sich um dieselbe, und die norwegische Regierung, von der eminenten Begabung des Bewerbers als Forscher, wie als Lehrer und Laboratoriumsvorstand unterrichtet, beeilte sich, für die erledigte Professur unseren Strecker zu berufen. Sein norwegisches Anstellungs-Dekret datirt vom 31. Juli 1851.

Nachdem er im Spätsommer 1851 London und die allgemeine Industrieausstellung im Krystallpalast des Hydeparks besucht, erfolgte seine Uebersiedelung an die nordische Hochschule. In Christiania fungirte er zugleich als Lehrer der Chemie an der Militärschule, in welcher Offiziere für Artillerie und Geniewesen herangebildet werden. Sein neun Jahre dauernder Aufenthalt in Norwegen wurde durch alljährlich wiederholte Reisen nach dem geliebten Deutschland und an-

deren Ländern unterbrochen. Am 3. Juli 1852 verheirathete er sich in Giessen mit Fräulein Weber aus Darmstadt. Die glückliche Ehe war nur von kurzer Dauer; die Gattin starb am 13. October 1853, nachdem sie ihm kurz vorher ein Töchterchen geboren.

Im Jahre 1854 besuchte Strecker seine Heimath und verweilte längere Zeit zur Besichtigung der deutschen Industrieausstellung in München, bei welcher Gelegenheit es mir vergönnt war, im Hause Professor Lisbig's und den daselbst stattgefundenen Soiréen unseren Strecker kennen zu lernen. Im Sommer 1855 verweilte er in Paris und auf der internationalen Ausstellung auf den *champs élyses*. Am 29. September 1855 verheirathete er sich zum zweiten Male in Mosbach bei Biedrich a. Rh., mit seiner Cousine, Fräulein Lina Strecker aus Mainz. Aus dieser überaus glücklichen Ehe entsprangen zwei Töchter und ein Sohn.

Seine Lehrthätigkeit in Christiania war eine ungemein vielseitige und fruchtbringende. Sein Sprachtalent und seine leichte Auffassungsgabe gestatteten ihm, bei seinen Lehrvorträgen nach kurzer Zeit sich schon der norwegischen Sprache in geläufigster Form zu bedienen. Mit seinem Eifer im Lehren ging seine schriftstellerische Thätigkeit parallel. Seine Bearbeitung des V. Regnault'schen Lehrbuches der Chemie, von welcher die erste Auflage in Giessen im Jahre 1851 veröffentlicht wurde, ist ja in vielen Auflagen bis auf die neueste Zeit eines der verbreitetsten und beliebtesten Lehrbücher der Chemie, das unzählige Studirende in den Tempel der Wissenschaft eingeführt und darin heimisch gemacht hat. Die grosse Popularität des Namens Strecker, allüberall auf der Erdoberfläche, wo deutsche Wissenschaft eine Stätte gefunden, ist sicherlich nicht zum geringsten Theile seinem Lehrbuche zuzuschreiben!

Während seines Aufenthaltes in Skandinavien bereicherte Strecker die Wissenschaft mit den werthvollsten Arbeiten, von dem ein Theil in einer besonderen Brochüre unter dem Titel: „Das chemische Laboratorium der Universität Christiania, 1854“ veröffentlicht wurde. Von den vielen Untersuchungen aus der norwegischen Zeit, von denen einige für sich betrachtet, schon genügend gewesen wären, um Strecker's Namen den besten in der Chemie für alle Zeiten beizugesellen, seien als die bedeutungsvollsten hervorgehoben die herrlichen Arbeiten über die künstliche Darstellung des Taurins, über die Verbindungen des Quecksilbers mit Aethyl und mit Methyl, über Milchsäure und Benzomilchsäure, über Propionsäure über Hydrocyanalidin, über Zersetzung des Brucins mit Salpetersäure und über die Galläpfelgerbsäure, deren Glycosidnatur er zuerst nachwies. In Beziehung auf die zuletzt angeführte Arbeit über die Gerbsäure, bei welcher Strecker's Ansichten mit denen vieler anderer Chemiker nicht im Einklang waren, kann und darf ich die Bemerkung nicht

unterdrücken, dass Strecker wenige Wochen vor seinem Tode (es war am 27. September 1871) mir gegenüber seine im Jahre 1854 ausgesprochenen Ansichten über die Constitution der Gerbsäure lebhaft vertrat und, insbesondere angeregt durch eine in der jüngsten Zeit von P. Griesmayer veröffentlichte Arbeit über die Einwirkung von Jod auf Gerbsäure, die Wiederaufnahme der Untersuchung beabsichtigte.

Aus den letzten Jahren (1856—1860) seines Wirkens in Christiania stammen die Arbeiten über eine neue Base (Sarkin) aus der Fleischflüssigkeit; über das Acetamid; über die Identität der Nitrosalicylsäure und Anilotinsäure; über die Zusammensetzung der Stibäthylverbindungen und der Zinnäthylradikale; über die Verwandlung der Fleischmilchsäure in gewöhnliche Milchsäure; über die Spaltung des Piperins mit Kali; über das Arbutin und seine Verbindungen; über die Verwandlung des Guanins in Xanthin; über die Zersetzung des Alloxans durch Einwirkung der Cyanüre, und in Gemeinschaft mit Möller, über die Vulpinsäure. Mehrere Untersuchungen, wie die über die Gerbsäure, sowie eine Analyse des Schwefelwassers von Sandefjord sind unter Mitwirkung seines Bruders Hermann Strecker (gegenwärtig Chemiker und Vorstand des analytischen Laboratoriums in der Fabrik der Herren Meister, Lucius und Brüning zu Höchst a. M.), der längere Zeit ihm in Christiania assistirte, ausgeführt.

Angesichts solch' eminenten Erfolge auf dem Gebiete der Forschung, durfte es nicht wundernehmen, wenn deutsche und andere Hochschulen bei eingetretenen Erledigungen ihre Augen in erster Linie auf unseren Strecker wandten. Er widerstand indessen lange Zeit tapfer allen Verlockungen und selbst die ehrenvollsten Rufe, unter denen nur die nach Zürich, Greifswald und Gent namentlich bezeichnet sein mögen vermochten nicht, ihm der liebgewonnenen Stellung in Christiania zu entziehen. Der König von Norwegen ernannte ihn zum Ritter des St. Olaf-Ordens.

Schon glaubte Strecker fortan unbehelligt seine Forscher- und Lehrerthätigkeit in Christiania fortsetzen zu können, da kam nach dem Ableben des Tübinger Professors der Chemie, Christian Gottlob Gmelin, von der schwäbischen Hochschule her ein warmer Ruf, dem Strecker, der Süddeutsche und Deutschgebliebene, nicht mehr zu widerstehen im Stande war. Er verliess 1860 den nordischen Boden, ungeachtet dass eine Deputation des eben in Christiania tagenden Storting ihn zum Bleiben bewegen wollte. Wie geschätzt und geliebt unser Strecker in Norwegen war, geht daraus hervor, dass zum unvergänglichen Andenken an sein segensreiches Wirken an der norwegischen Hochschule seine Marmorbüste in der Aula (oder dem chemischen Hörsaal?) der K. Universität aufgestellt wurde.

In die Zeit seines Aufenthaltes in Christiania fällt seine Ernennung

zum *Doctor medicinae honoris causa* von Seiten der Universität Greifswald.

An der Hochschule Tübingen, an welcher er bis Ostern 1870 wirkte, gehörte Strecker zu den geachtetsten Lehrern. Es wurde dort unermüdlich fort gearbeitet. Unter den zahlreichen, im Tübinger Laboratorium ausgeführten Untersuchungen, seien als einige der bedeutenderen namentlich genannt die umfangreiche Arbeit über eine neue Classe organischer Verbindungen (Azobenzoesäure, Hydrazobenzoesäure, Azoanisinsäure), über Alloxan, über die Zusammensetzung der aus Aldehyd-Ammoniak und Blausäure entstehenden Base; über Valeral-Ammoniak; über die Spaltung der Piperinsäure durch Kalihydrat; über die Beziehungen zwischen Guanin, Xanthin, Theobromin, Caffein und Caffeidin; über Umwandlung der Parabansäure in Cholestrophan, über die Synthese des Glyocyamins u. s. w. Viele andere Arbeiten sind gemeinschaftlich mit jüngeren Forschern, wie W. Städel, Hallwachs u. A. veröffentlicht worden.

Unheilvoll, ja vielleicht den Keim seines frühen Todes in sich tragend, war eine im Jahre 1865 ausgeführte Untersuchung von ihm über die Salze des sogenannten Thalliumsuperoxydes. Die Einwirkung flüssiger Thalliumverbindungen, der Strecker während dieser Arbeit längere Zeit ausgesetzt war, übte den nachtheiligsten Einfluss auf die bis dahin kernfeste Gesundheit unseres Freundes. Seine Nase und seine Augen waren auf das heftigste angegriffen und Strecker war sehr leidend! Ein Aufenthalt in Schwalbach und die Seebäder von Norderney gaben ihm allmählich seine Gesundheit wieder. Während seiner Krankheit — 1865 — liess Strecker, nachdem er kurz vorher die heute noch adoptirte Formel des Alizarins gefunden hatte, über die künstliche Darstellung des Alizarins aus Anthracen arbeiten; die Präliminarversuche scheiterten jedoch an der Schwierigkeit, ein anthracenreiches Rohproduct zu erhalten.

Während seines Aufenthaltes in Tübingen verlieh ihm der Kaiser von Russland den St. Annenorden 3. Klasse.

Nach dem im Februar 1869 erfolgten Ableben des Vertreters der Chemie an der k. bayerischen Universität Würzburg, wurde Strecker von dem Senate genannter Hochschule dem k. Unterrichtsminister als Nachfolger v. Scherer's in Vorschlag gebracht. Die eingeleiteten Verhandlungen waren mit Erfolg gekrönt und im April 1870 übernahm Strecker das neu erbaute chemische Institut auf der Maxstrasse in Würzburg. Mit frischem Muthe begann er mit dem Sommersemester in den prächtigen Ränmen des Neubaus seine Lehrthätigkeit, der nur, ach! allzubald sein Sterbehaus werden sollte.

Kaum war Strecker in den neuen Verhältnissen heimisch geworden, da unterbrach der plötzlich ausgebrochene Krieg mit Frankreich das unter günstigen Auspicien und im tiefsten Frieden begonnene

Semester. Die studierende Jugend eilte zu den Fahnen und die Hörsäle und Arbeiterkäume der Universitäten verödeten. Auch die beiden Assistenten Strecker's traten als Offiziere in die Armee und die Arbeit ruhte. „*Inter arma silent musae.*“

Als der einst in öden Tagen vom grossen und freien Deutschland geträumte Traum verwirklicht worden und der Friede den Völkern und die Musse der Wissenschaft zurückgegeben war, da trat Strecker, der die gewaltige Zeit, in der wir leben, mit Hochgefühl und Freude durchlebt, sein letztes Semester an!

Im Sommer 1871 veröffentlichte er noch in den Annalen der Chemie und Pharmacie eine Reihe von Arbeiten, die unter seinen Augen in dem chemischen Laboratorium zu Würzburg ausgeführt worden waren; er gab ferner (am 12. Juni 1871) die erste Lieferung des Jahresberichts der Chemie für 1869 heraus, der unter Strecker's Redaction seit einigen Jahren erschien; die letzte wissenschaftliche Notiz von ihm findet sich in No. 14 dieser Berichte (IV. S. 784) und bezieht sich auf eine Arbeit Peter Römer's, über das Verhalten einiger Diazoverbindungen gegen schweflige saure Alkalien. Einige unvollendet gebliebene Arbeiten beabsichtigt sein Assistent und Mitarbeiter, Dr. Ludwig Medicus, fortzusetzen. —

Nach beendigtem Sommersemester nahm er mit seiner Familie einen längeren Aufenthalt in den bairischen Alpen, um in dem lieblichen Berchtesgaden sich zu erholen. Er kehrte im September, bereits etwas leidend, zurück. Ein Ausflug im Monat October nach seiner Vaterstadt Darmstadt — er war gerade dr während des Theaterbrandes — und zu seinen Freunden in Höchst a. M., war seine letzte irdische Reise!

Den Abend des 27. October's verbrachte er noch in gewohnter Weise in Freundeskreise, gesprächig und heiter, wenige Tage nachher legte er sich und ein bereits seit längerer Zeit an unserm unvergesslichen Strecker nagendes Nierenübel, welches die kräftige Natur monatelang zu überwinden vermochte, verzehrte mit unwiderstehlicher Gewalt die Lebenskraft unseres theuren Freundes. Am 7. November, Morgens gegen 3 Uhr, entschlief er sanft zu einem besseren Leben.

Am 9. November wollte Strecker in der Nachmittagsstunde seine Vorlesung über Experimentalchemie beginnen, zu derselben Stunde fuhren sie ihn hinaus — zur letzten Ruhestätte! Seine Bahre war geschmückt mit einer Lorbeerkrone, die seine Münchener Freunde, v. Liebig, Erlenmeyer, Volhard und J. Lehmann, als letzten Liebesgruss ihm gesandt. Ehre seinem Andenken, Friede seiner Asche!

Würzburg, den 6. December 1871.

Rudolf Wagner.

Carl Julius Fritzsche.

(Gedächtnissrede, gehalten in der Jahressitzung der kaiserlichen Academie der Wissenschaften in St. Petersburg von A. Butlerow.)

Am 8/20. Juni 1871 verschied zu Dresden Carl Julius Fritzsche, ordentliches Mitglied der St. Petersburger Academie der Wissenschaften für das Fach der Chemie. In ihm hat die Academie eines ihrer ältesten, verdienstvollsten und thätigsten Mitglieder verloren. Wir Alle, die wir Fritzsche kannten, fühlen auf's Schmerzlichste diesen Verlust, da wir in ihm nicht nur den wissenschaftlichen Forscher schätzten, sondern auch seine Persönlichkeit in uns die wärmsten und herzlichsten Erinnerungen hinterlassen hat.

Carl Julius Fritzsche wurde am 17/29. October 1808 in Neustadt bei Stolpen, in Sachsen, geboren. Sein Vater, Dr. med. Christian Ferdinand Fritzsche war Amtsphysikus zu Stolpen und Hohenstein; seine Mutter stammte aus der Familie Struve. Beide Eltern lebten noch im Jahre 1833, als Fritzsche zum Dr. phil. in Berlin promovirt wurde. In der Stadt, wo Fritzsche seine Kindheit verlebte, gab es kein Gymnasium; bis zu seinem vierzehnten Jahre genoss er Privatunterricht, worauf er sich der Pharmacie widmete. Zu diesem Zwecke zog er nach Dresden, wo er in der Apotheke seines Onkels Struve fünf Jahre lang beschäftigt war.

Aus Dresden siedelte F. nach Berlin über. Hier verwaltete er während 2½ Jahren das Laboratorium der Apotheke von Helming. Obgleich diese Thätigkeit keine rein wissenschaftliche war, so befähigte sie ihn doch dazu, die Assistentenstelle am chemischen Laboratorium des berühmten Mitscherlich einzunehmen. In dieser Stellung — die er im Jahre 1830 erhielt und 2½ Jahre innehatte — fand er alle Gelegenheit, seine Neigung zu den Naturwissenschaften zu entwickeln. Seine nahen Beziehungen zu Mitscherlich waren ihm hierin in hohem Grade förderlich. Alle, die Mitscherlich kannten, erinnern sich, welche wohlwollende Theilnahme er allen Jüngern der Wissenschaft zuwandte. Auch der Vortragende bewahrt in freudiger Erinnerung die Eindrücke einer kurzen Bekanntschaft. Wir begreifen daher vollauf die Gefühle, die Fritzsche an Mitscherlich fesselten, und denen er — in dem seiner Doctordissertation beigelegten *curriculum vitae* — in baredter Weise Ausdruck gegeben. „In dieser Zeit“ — heisst es daselbst — „fasste ich die grösste Zuneigung zu Mitscherlich. Mit der tiefsten Dankbarkeit werde ich seiner bis zu Grabe gedenken. Mit väterlicher Vorsorge leitete er meine Beschäftigungen und gewährte mir die Möglichkeit meine Kenntnisse zu vervollständigen.“ Es war wahrscheinlich auch der Einfluss Mitscherlich's, der Fritzsche bewog sich 1831 in der philosophischen Facultät der Universität immatri-

culiren zu lassen, nachdem er schon vordem ein Jahr lang Vorlesungen gehört hatte. Unter der Zahl der Professoren, deren Vorlesungen Fritzsche das Glück hatte anzuhören, begegnen wir, ausser Mitscherlich's Namen, noch die berühmten Namen der beiden Rose, des Chemikers und Mineralogen, des Zoologen Lichtenstein, des Botanikers Kunth. Die Anregung, die Fritzsche aus diesen Vorlesungen zu selbstständigem, wissenschaftlichem Arbeiten gewonnen, zeitigte schon nach einem Jahre die erste Abhandlung Fritzsche's „über den Pollen.“ Im Jahre darauf, 1833, erwarb er mit seiner „dissertatio de plantarum polline“ den philosophischen Doctorgrad. Die in den Jahren 1833 und 1834 erschienenen Abhandlungen, botanische Gegenstände betreffend, tragen schon mehr einen chemischen Charakter; so die Abhandlungen: „Ueber den Pollen der Pflanzen und das Pollenin“ „Ueber das Amylum.“ Endlich mit seiner Untersuchung „über die Verbindungen des Chlorcalciums mit ossigsäurem und oxalsaurem Kali“ betritt Fritzsche schon den rein chemischen Boden.

Im Jahre 1834 siedelte Fritzsche nach Russland über, und 1836 erscheint zum ersten Mal sein Name in den von der Academie herausgegebenen *Mémoires des savants étrangers*. Seitdem erschienen alle weitere Abhandlungen Fritzsche's in den Publikationen der St. Petersburger Academie, zu deren Adjuncten er am 24. August 1838 erwählt wurde; — schon vordem war er Mitglied von zwei andern gelehrten Körperschaften geworden: der Leopoldinisch-Carolinischen Academie und der Naturforscher-Gesellschaft in Moskau. Im Jahre 1844 wurde Fritzsche zum ausserordentlichen und 1852 zum ordentlichen Academiker ernannt. Im Laufe dieser Zeit wurde er ausserdem zum Mitglied von vielen andern inländischen und ausländischen gelehrten Gesellschaften erwählt. Neben seiner fast 33jährigen wissenschaftlichen Thätigkeit in der Academie, wurden seine Dienste noch häufig anderweitig in Anspruch genommen. In den vierziger Jahren war er Mitglied der Allerhöchst eingesetzten Commission zur Erforschung und Einrichtung der kaukasischen Mineralwasser, deren Analysen von ihm damals ausgeführt wurden. Ferner war er Chemiker des medicinischen Departements und berathendes Mitglied des medicinischen Conseils beim Ministerium des Innern. Auch nahm er an vielen andern Commissionen Theil: so an den Commissionen „der Spiritus-Beleuchtung der Residenz,“ „zur Einführung der electricischen Beleuchtung in Russland,“ „zum Bau der St. Isack's Cathedrale.“ In der Academie selbst verwaltete er zuweilen administrative Posten und war während dreier Jahre Mitglied des Verwaltungscomités.

Die wissenschaftliche Thätigkeit Fritzsche's war eine sehr umfangreiche: über 60 Abhandlungen sind von ihm veröffentlicht worden. Ausser seinen Erstlingsarbeiten, die eine botanische oder chemisch-botanische Richtung hatten, gehören fast alle spätern dem Gebiete der

reinen Chemie an, vorzugsweise der organischen. Ueber einzelne Gegenstände mit denen er sich längere Zeit beschäftigt, publicirte er eine ganze Reihe von Abhandlungen. So untersuchte er Ende der 30er und Anfang der 40er Jahre die Derivate der Harnsäure und die Anhydride der salpetrigen und Untersalpeter-Säure, worauf er zu den Indigoderivaten überging. In den 40er Jahren erschien eine Reihe von Abhandlungen über die Alkaloïde des *peganum harmala*; — in den 60er Jahren über die Kohlenwasserstoffe. Einzelne von ihm entdeckte, schon an und für sich interessante und wichtige Thatsachen waren namentlich zu jener Zeit von besonderer Bedeutung: so der Nachweis des Murexids als Ammoniumsalz der Purpursäure; das Zerfallen der Anthranilsäure in Anilin und Kohlensäure; die Bildung des Hydroxylanbarmalinus und die Feststellung desselben als eine besondere selbständige Base; die Entdeckung der isomeren Nitrophenole — und mehrere andere. In allen diesen Untersuchungen zeigte sich Fritzsche als einen ungemein emsigen und geschickten Beobachter, dessen Aufmerksamkeit selbst unbedeutende Erscheinungen nicht entgingen. Was von manchem andern Beobachter unbemerkt geblieben wäre, diente ihm zuweilen zum Ausgangspunkt neuer Entdeckungen. Dieser Umstand ist Fritzsche zuweilen zum Vorwurf gemacht worden, jedoch mit Unrecht. Nur selten und ausnahmsweise geschehen selbst die grossen wissenschaftlichen Entdeckungen auf aprioristischem Wege. Häufig vielmehr entspringen sie aus einer zufälligen, aber scharf und richtig aufgefassten Beobachtung; und wir sehen es nicht selten wie eine Thatsache, der Keim zu einer neuen Entdeckung, vor den Augen einer ganzen Reihe von Forschern unbemerkt und unerklärt vorübergeht, bevor sie von einem erfasst wird, der aus ihr alles, was zur Zeit möglich ist, ableitet. Wir sind daher in der Chemie gewohnt die Ehre einer Entdeckung demjenigen zuzusprechen, der sie factisch gemacht hat, und nicht dem, der sie auf Grundlage einer Theorie vorher sagte. Unsere Theorien sind noch lange nicht vollkommen; sie entstehen und fallen, wechselweise einen immer grössern Kreis von Erscheinungen umfassend — jede Theorie jedoch führt zu ihrer Zeit zu neuen Thatsachen und Entdeckungen. Eine Theorie zu begründen ist ein grosses wissenschaftliches Verdienst. Thatsachen auf Grundlage einer fertigen Theorie vorherzusagen, vermag jeder Chemiker und bedarf es nur weniger Zeit und Mühe — aber die factische Begründung oder Widerlegung einer solchen Prognose erfordert oft ganze Monate oder auch Jahre physischer und geistiger Anstrengungen. Dazu bedarf es der Geduld, der Arbeitsamkeit, der Beobachtungsgabe — dieser kostbaren Eigenschaften eines Naturforschers. Diese Eigenschaften besass Fritzsche in vollem Masse und die führten ihn zur Entdeckung einiger besonders interessanten Thatsachen, die noch bis jetzt vereinzelt dastehen und der Erklärung harren. Hierher gehören

z. B. der durch das Sonnenlicht bewirkte Uebergang des Anthracens (Photens) in das isomere Paranthracen, und eine ähnliche Umwandlung des noch wenig untersuchten Chrysogens. Dieselben Eigenschaften Fritzsche's gaben auch vielen andern seiner Entdeckungen den Charakter des Eigenthümlichen und Unerwarteten, und daher auch besonders Wichtigen. Derartig ist die Entdeckung der Verbindungen der Kohlenwasserstoffe mit der Pikrinsäure und dem Dinitroanthrachinon; die Untersuchung über die moleculare Veränderung des Zinn's und vieler andern.

Alle diese Entdeckungen verlangten viele mühsame Versuche und Beobachtungen, und alle, die Fritzsche näher kannten, wissen, mit welchem Eifer er seine ganze freie Zeit den Arbeiten im Laboratorium widmete. Hier konnte man ihn immer antreffen und seine Fachleute konnten bei ihren, stets freundlich aufgenommenen Besuchen immer erwarten etwas Neues, Eigenthümliches und Interessantes zu sehen. Seine unermüdlichen Arbeiten im Laboratorium unterbrach Fritzsche nur zuweilen durch Reisen, meist in's Ausland, auf welchen er sich frische Arbeitskräfte sammelte und bestrebt war, sich mit einer wissenschaftlich praktischen Methode bekannt zu machen. Zur Ausführung seiner Arbeiten stand ihm zuerst nur ein kleines, neben seiner Wohnung befindliches Laboratorium zu Gebot, später aber das neue geräumige chemische Laboratorium der Academie, welches er vor ungefähr 5 Jahren gemeinschaftlich mit N. Zinin einrichtete.

Fritzsche hat nicht die Gelegenheit gefunden, reiche Kenntnisse und Erfahrungen in einer Lehrthätigkeit anzuwenden; aber wir kennen Fälle, wo er mit reger Theilnahme sich junger Chemiker, die seine Aufmerksamkeit auf sich richteten, annahm, und sie bereitwilligst in ihrer wissenschaftlichen Thätigkeit ermunterte und förderte.

Das Privatleben Fritzsche's war im Ganzen ein ruhiges und recht glückliches und wurde nur durch eine zweimalige Wittwenschaft getrübt. Nach dem Tode seiner zweiten Frau war er fünfzehn Jahre Wittwer, und hatte den Trost seinen Sohn und Tochter erwachsen zu sehen. Seine Beziehungen zu seinen Collegen und Bekannten waren stets die ungetrübtesten, und alle bewahren ihm ein freundliches, beneidenswerthes Andenken, als eines Menschen von lebenswürdigem Charakter und gutem Herzen, der stets bestrebt war Gutes zu thun. Bis zu seiner letzten Krankheit erfreute er sich einer trefflichen Gesundheit, als ihn im Jahre 1809 ein Schlaganfall traf, der ihn in kurzer Zeit zu einem gebrechlichen Greise machte. Obgleich er sich davon etwas erholte, blieb doch die eine Seite gelähmt und Sprache und Gedächtniss hatten gelitten. Schmerzlich war es seinen Freunden, die ihn stets rüstig und heiter gekannt, ihn in dieser letzten Zeit zu sehen. Er selbst äusserte, die Hoffnungslosigkeit seiner Lage einsehend, dass er den Tod einem solchen Leben vorziehe. Nichtsdestoweniger

setzte er noch einige Zeit seine wissenschaftliche Thätigkeit fort und beendigte seine Untersuchung über die moleculare Umwandlung des Zinns. Nur selten erschien er noch in den Sitzungen der Academie. Im folgenden Jahre reiste er in's Ausland, in seine Heimath, um daselbst physische und geistige Erleichterung zu suchen; letztere fand er denn auch in dem Kreise der um ihn versammelten Seinigen. Unter dessen machte seine Krankheit immer weitere Fortschritte, und endlich brachte ihm der Tod, der am 13/20 Juni 1871 erfolgte, die von ihm erwünschte Befreiung vom Leben, das ihm zur Last geworden. Auf seinem Sterbebette konnte er das freudige Bewusstsein hegen, dass sein Dasein für die Wissenschaft und also auch die Menschheit nicht vergeblich gewesen. Neben den Thatsachen, mit denen er die Wissenschaft bereichert, ist der Name Fritzsche unauflöslich in den Annalen der Wissenschaft eingeschrieben.

Nächste Sitzung: Montag, 26. Februar.

Sitzung vom 26. Februar 1872.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden zu auswärtigen Mitgliedern der Gesellschaft erwählt

die Herren:

G. Auerbach, Chemiker, Zürich.
H. Brunner, Dr. phil., Zürich.
Heintze, Dr. phil., Freiberg.
Alfr. Kern, Assistent, Zürich.
O. Müller, Chemiker, Zürich.
C. Sartori, Chemiker, Zürich.
Telle, Apotheker, Leipzig.
M. John Williams, F. C. S. London.
C. Wurster, Stuttgart.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

Von der Vieweg'schen Verlagshandlung:

1. Neues Handwörterbuch der Chemie. Bd. I, Lief. 1 u. 2.
2. G. Tschermak, die Aufgaben der Mineral-Chemie (vom Verf.).
3. Sitzungsberichte der physikalisch-medicinischen Societät zu Erlangen (von der Gesellschaft, mit dem Wunsche des Austausches gegen die „Berichte“).
4. Deutscher Economist (Probenummer).

Mittheilungen.

40. Anna Wolkoff: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf einige Aciamide.^{*)}

(Eingegangen am 24. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Im Jahre 1870 habe ich gezeigt^{**)}, dass die bei Einwirkung von Chlorbenzoyl auf α und β Sulfotoluamide erhaltenen α und β Benzoylsulfotoluamide saure Eigenschaften besitzen und Salze, $N(C^7H^7SO^2)(C^7H^5O)Mn$, liefern. Weiter^{***)} habe ich über ähnliche Einwirkung von Chlorbenzoyl auf α Nitrosulfotoluol-, α Sulfo-

^{*)} Der Kürze und Deutlichkeit halber will ich die von mir erhaltenen säureartigen Amide (s. folg. Citat) Aciamide nennen.

^{**)} Zeitschrift f. Chem. 1870, S. 821.

^{***)} Ibid. 1870, S. 577.

Berichte d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. V.

naphtalin-, Sulfoxylol- und Sulfoeymolamid resultirende Säuren berichtet. Um den Säurecharakter der angeführten Verbindungen noch genauer festzustellen, war es wichtig, ihr Verhalten zu Phosphorpentachlorid zu untersuchen.

Schon Gerhardt^{*)} beschreibt ein aus Benzoylsulfobenzolamid durch Phosphorpentachlorid erhaltenes Chloranhydrid.^{**)} Doch unterlag die Existenz desselben starken Zweifeln, da Wichelhaus bei Wiederholung einer von Gerhardt's Untersuchungen über Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Amide zu nicht übereinstimmenden Resultaten gelangt war. Diese Widersprüche haben mich veranlasst, die Reaction zwischen Phosphorpentachlorid und der von mir früher erhaltenen Reihe von Aciamiden genauer zu studiren.

1) Benzoylsulfobenzolaciamidchlorür,
N(C⁶H⁵SO²)(C⁷H⁵)Cl.

Reines Benzoylsulfobenzolaciamid (Schmelzp. 143^o) mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade erwärmt, gab, unter heftiger Salzsäuregasentwicklung, nach Beendigung der Reaction beim Erkalten einen, aus glänzenden Blättchen bestehenden, mit Phosphoroxychlorür durchtränkten Krystallbrei. Zur weiteren Reinigung wurde die abgepresste Masse aus Aether umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 73—75^o. Durch Kochen mit Wasser oder schwachem Weingeist wird unter Salzsäureentwicklung Benzoylsulfobenzolaciamid regenerirt; eine Lösung von kohlenurem Ammon führt das Chlorür in das von Gerhardt beschriebene Amid über.

0,2498 Gr. Substanz gaben 0,1222 Gr. AgCl., entsprechend 12,26 pCt. Cl.

Die Formel N(C⁶H⁵SO²)(C⁷H⁵)Cl verlangt 12,85 pCt. Cl.

2) Benzoylsulfotoluolaciamidchlorür,
N(C⁷H⁷SO²)(C⁷H⁵)Cl,

wird wie das vorstehende Chlorür durch Erwärmen von äquivalenten Mengen Phosphorpentachlorid und Benzoyl α -Sulfotoluolaciamid (Schmelzp. 147^o) auf dem Wasserbade erhalten.^{***)}

^{*)} Ann. d. Chem. und Pharm. CVIII, S. 214. Ausserdem liegen folgende Mittheilungen von verschiedenen Forschern über die Einwirkungen von Phosphorpentachlorid auf Amide vor: Cahours Compt. rend. XXV, 825; Gerhardt. Handb. d. Chem. Bd. IV; W. Henke, Ann. d. Chem. u. Pharm. CVI, 273; Fittig ibid. CVI, 277; Wichelhaus, diese Berichte Jahrg. II, S. 502.

^{**)} Gerhardt hat nicht das Chlorür, sondern das aus demselben erhaltene Amid analysirt.

^{***)} Bei der Bereitung dieses Chlorürs habe ich zu verschiedenen Malen unter abgeänderten Bedingungen gearbeitet, nämlich:

a) 15 Gr. bei 100^o getrockneten Aciamids wurden mit überschüssigem Phosphorpentachlorid in einem mit in die Mischung eingesenkten Thermometer und Chlorcalciumrohr versehenen Glaskolben bei 150^o im Paraffinbade so lange, als noch

Das gereinigte Product krystallisirt aus Aether in sechseckigen Prismen, welche an den Enden in viereckige Pyramiden auslaufen. Schmelzpunkt 100° . Durch Kochen mit Wasser oder schwachem Weingeist wird das Chlorür in Benzoyl- α -Sulfotoluolaciamid übergeführt.

0,4525 Gr. Chlorür gaben 0,2260 Gr. Ag Cl., entsprechend 12,35 pCt. Cl.

Die Formel $N(C^7H^7SO^2)(C^7H^5)Cl$ verlangt 12,24 pCt. Cl.

Eine Lösung von kohlenstoffsaurem Ammon führt das Chlorür in das entsprechende Amid, $[N(C^7H^7SO^2)(C^7H^5)]NH^2$ über, welches aus Alkohol in länglichen, bei 114° schmelzenden Blättchen krystallisirt. Beim Kochen mit wässrigem Alkali geht das Amid unter Ammoniak-Entwicklung in Lösung. In Wasser, wässrigem Ammoniak und kohlenstoffsauren Alkalien ist es unlöslich; in Alkohol viel weniger löslich als das entsprechende Aciamid.

3) Benzoyl- α -Nitrosulfotoluolaciamidchlorür,
 $N[C^7H^5(NO^2)SO^2](C^7H^5)Cl$,

wird aus dem entsprechenden Aciamid beim Erwärmen mit Phosphor-pentachlorid auf dem Wasserbade erhalten. Das krystallinische Reactionsproduct wurde in 2 Hälften getheilt. Die eine Hälfte wurde mit Aether ausgewaschen und dann aus siedendem Aether, in dem es schwer löslich ist, umkrystallisirt; die Krystalle ähneln den Benzoyl- α -Sulfotoluolaciamidkrystallen, nur sind sie gelb gefärbt. Von Wasser und Weingeist werden sie der vorhergehenden Verbindung analog zersetzt. Schmelzpunkt 125° .

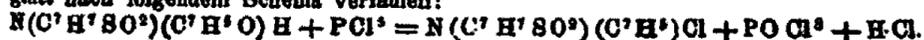
Salzsäure-Entwicklung statt fand, erwärmt. Nach dreistündiger Einwirkung war noch unzersetztes Phosphor-pentachlorid vorhanden; das Reactionsproduct bestand nach dem Erkalten aus einer Krystallmasse und einer syrupösen Flüssigkeit. Die von Phosphoroxychlorür und überschüssigem Phosphor-pentachlorid durch Digeriren mit Wasser und Abpressen befreiten, im Exsiccator über Schwefelsäure getrockneten und aus Aether umkrystallisirten Krystalle erwiesen sich als das zu erwartende Chlorür; ihre Menge betrug 10,5 Gr.

Die oben erwähnte syrupöse Flüssigkeit gab bei der Destillation bei 100° siedendes Phosphoroxychlorür und bei 191° siedendes Benzonitril; der Destillationsrückstand bestand aus bei 69° schmelzendem Sulfotoluolchlorür.

b) 6 Gr. bei 100° getrockneten Aciamids wurden mit 5 Gr. Phosphor-pentachlorid in einer Porzellanschale im Wasserbade erwärmt; nach einer halben Stunde hörte die Salzsäure-Entwicklung auf, worauf das noch heisse Reactionsproduct in kaltes Wasser ausgegossen wurde; nach dem Erkalten schied sich das Chlorür krystallinisch aus und wurde auf bekannte Art gereinigt. Die Menge betrug 5 Gr. (Theor. = 6,4 Gr.)

c) 6 Gr. bei 100° getrockneten Aciamids wurden mit 4,64 Gr. (der äquivalenten Menge) Phosphor-pentachlorid unter den bei a) eingehaltenen Bedingungen bei 100° erwärmt.

Nach einer $\frac{1}{2}$ Stunde war die Reaction beendet. Erhalten wurden 6 Gr. gereinigten Chlorürs. (Theorie 6,4 Gr.) Folglich ist im letztem Falle die Reaction glatt nach folgendem Schema verlaufen:



0,3222 Gr. Substanz gaben 0,137 Gr. Ag Cl, entsprechend 10,63 pCt. Cl.

Die Formel $N [C^7 H^6 (NO^2) SO^2] (C^7 H^5) Cl$ verlangt 10,61 pCt. Cl.

Die zweite Hälfte des Reactionsproductes wurde zwischen Filtrirpapier abgepresst und analysirt.

0,384 Gr. Substanz gaben 0,175 Gr. Ag Cl, entsprechend 10,93 pCt. Cl.

Kohlensaures Ammoniak führt das Chlorür in das Amid über, $[N (C^7 H^6 (NO^2) SO^2) (C^7 H^5)] NH^2$, welches aus Weingeist in zuweilen büschelförmig vereinigten, bei 122—123° schmelzenden gelben Blättchen krystallisirt. Von kochender Aetzkalklösung wird es unter Ammoniakentwicklung gelöst, nicht von Ammoniakflüssigkeit oder kohlensauren Alkalien; in Wasser ist es so gut wie unlöslich; in kochendem Weingeist bedeutend weniger löslich, als das entsprechende Aciamid.

4) Benzoylsulfocymolaciamidchlorür,
 $N (C^{10} H^{13} SO^2) (C^7 H^5) Cl$,

wird durch Erwärmen des Aciamids (Schmelzp. 153°) mit der äquivalenten Menge Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade erhalten. Das flüssige Reactionsproduct wird mit Wasser gewaschen und mit Aether extrahirt. Die über Chlorcalcium getrocknete, filtrirte ätherische Lösung hinterlässt beim Verdampfen des Aethers ein dickflüssiges, gelbes Oel, welches an der Luft Feuchtigkeit anzieht und dabei zu krystallinischem Benzoylsulfocymolaciamid wird. Kohlensaures Ammon führt es in krystallinisches, bei 188° schmelzendes Amid über, welches aus Weingeist in dünnen Blättchen krystallisirt. Zu Aetzkalklösung, kohlensauren Alkalien, Ammoniak, Wasser und Weingeist verhält es sich analog den vorhergehenden Amid.

0,2595 Gr. bei 100° getrockneter Substanz gaben bei 18° C. und 771 mm. Barometerstand 17,7 C. C. N = 7,99 pCt. N.

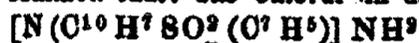
Die Formel $[N (C^{10} H^{13} SO^2) (C^7 H^5)] NH^2$ verlangt 8,86 pCt. N.

5) Benzoyl- α -Sulfonaphthalinaciamidchlorür,
 $N (C^{10} H^7 SO^2) (C^7 H^5) Cl$,

wird bei Erwärmen des Aciamids (Schmelzp. 194—195°) mit Phosphorpentachlorid auf dem Wasserbade erhalten. Das Reactionsproduct wird, nach vorhergehendem Auswaschen mit Aether, aus Aether umkrystallisirt. Das reine Chlorür krystallisirt in grossen vierseitigen Tafeln und schmilzt bei 92—94°. Kochendes Wasser oder Weingeist führen es in das entsprechende Aciamid unter Salzsäure-Entwicklung über.

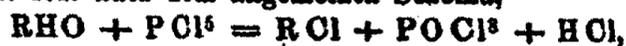
0,2303 Gr. Substanz gaben 0,102 Gr. Ag Cl, entsprechend 10,95 pCt. Cl.

Die Formel $N(C^{10}H^7SO^2)(C^7H^5)Cl$ verlangt 10,90 pCt. Cl.
Kohlensaures Ammon führt das Chlorür in das Amid



über, welches in Prismen oder Blättchen krystallisirt und sich zu ätzenden oder kohlensauren Alkalien, zu Ammoniak, Wasser, Weingeist wie die vorhergehenden Amide verhält.

Nach dem oben angeführten Verfahren und in den oben erwähnten Fällen wirkt Phosphorpentachlorid vollkommen glatt ohne Bildung von Nebenproducten auf Aciamide ein, so dass die Ausbeute an Chlorür mit dem nach dem allgemeinen Schema,

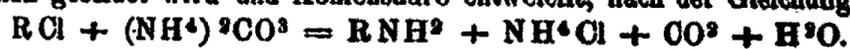


berechneten fast übereinstimmt.

Die beschriebenen Chlorüre besitzen alle Eigenschaften der normalen Säurechloranhydride. Mit Wasser zersetzen sie sich nach folgendem Schema:



Mit kohlensaurem Ammon liefern sie Amide, wobei zugleich Salmiak gebildet wird und Kohlensäure entweicht, nach der Gleichung:



Zugleich muss ich bemerken, dass es nicht gelingt die beschriebenen Chloranhydride synthetisch aus Benzonitril und den Chloranhydriden der Sulfosäuren darzustellen; folglich sind sie nicht mit den bekannten Verbindungen der Nitrile mit Chloranhydriden identisch.*)

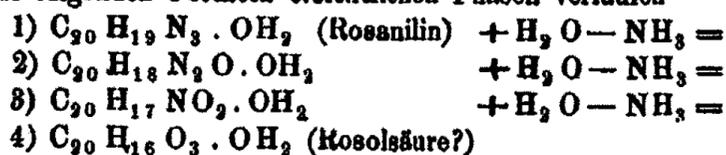
Daher glaube ich, auf Grund der in vorliegenden und in den vorhergehenden Abhandlungen veröffentlichten Thatsachen, annehmen zu dürfen, dass ein Ammoniakwasserstoff in den Sulfosäureamiden, welcher schon an und für sich alkoholischen Charakter besitzt, bei Vertretung eines zweiten Wasserstoffs durch Säureradicale, metallischen Charakter annimmt; dass folglich die von mir erhaltenen Aciamide einbasische Säuren sind; — dass deren Chlorüre — den Chloranhydriden einbasischer Säuren, sowie deren Amide — der Amiden einbasischer Säuren zuzurechnen sind.

*) Ich habe Wochen lang äquivalente Mengen von Benzonitril und α -Sulfotoluolchlorür in zugeschmolzenen Röhren bei Temperaturen von 110—150° aufeinander einwirken lassen, ohne je im Röhreninhalt andere Körper, als unverändertes Benzonitril und α -Sulfotoluolchlorür nachgewiesen zu haben.

41. C. Liebermann: Ueber eine neue Zersetzungsweise des Rosanilins

(Vorgetr. vom Verf.)

Die Wichtigkeit, welche der früher von Caro *) und Wanklyn behauptete und durch die neueren Arbeiten von Fresenius **) , Dale und Schorlemmer ***) und Baeyer †) wahrscheinlicher gewordene Zusammenhang zwischen der Constitution des Rosanilins und der Rosolsäure für unsere Kenntniss der Farbstoffe besitzt, veranlasste mich noch vor dem Erscheinen der Abhandlungen von Fresenius und von Dale und Schorlemmer, nach einem neuen Wege zur Entscheidung dieser Frage zu suchen. Indem ich Wasser bei höherer Temperatur auf Rosanilin oder dessen Salze einwirken liess, also ein Mittel anwandte, das C, H, O haltige Farbstoffe, wie ich öfter zu bemerken Gelegenheit hatte, meist unverändert lässt, hoffte ich die im Rosanilin enthaltenen Imidgruppen einfach als Ammoniak entfernen und Sauerstoff an ihre Stelle setzen zu können. Der Uebergang vom Rosanilin zu dem stickstofffreien Rosolsäure-artigen Körper könnte dann in den aus folgenden Formeln ersichtlichen Phasen verlaufen



Der Versuch hat meine Erwartungen gossentheils bestätigt, und obwohl ich trotz längerer Beschäftigung mit dem Gegenstande noch nicht das volle Bild der Reaction zu geben vermag, so theile ich doch heute schon Einiges mit, das nach einer grossen Zahl von Analysen als feststehend betrachtet werden darf.

Bis 220° wirkt Wasser auf Rosanilin oder ein Salz ††) desselben fast gar nicht ein. Erhitzt man aber mehrere Stunden auf 235°, so zeigt das erkaltete Rohr eine weinrothe Flüssigkeit, in welcher sich etwas Harz und eine beträchtliche Menge rother Krystallnadeln befinden. Beim Oeffnen des Rohrs ist kein Druck, aber der Geruch nach Phenol und Ammoniak bemerkbar und die Flüssigkeit reagirt alkalisch. Beschiekt man das Rohr mit etwas grösseren Mengen Fuchsin, so zeigt sich das Phenol oft in kleinen Oeltröpfchen in der ausgezogenen Rohrspitze, welche genügen, dasselbe durch alle seine Reactionen, auch durch die weniger empfindliche von Lex, nachzu-

*) Journ. f. prakt. Chem. Bd. 100. S. 49. u. Zeitschr. f. Chem. 1866 S. 563.

**) Journ. f. prakt. Chem. 1871. No. 10.

***) Diese Berichte IV. 971.

†) Diese Berichte IV. 660.

††) Ich habe mich in diesen Versuchen vorzugsweise des salzsauren Salzes bedient, weil dasselbe leichter zersetzt wird als die freie Base.

weisen. Anfangs glaubte ich in den Krystallen ein unter Austritt von Phenol entstandenes Zersetzungsprodukt des Rosanilins vor mir zu haben; der Verlauf der Untersuchung hat mich jedoch dazu geführt, die Entstehung des Phenols einer sekundären Reaction zuzuschreiben, welche wahrscheinlich mit der nie fehlenden Harzbildung in Beziehung steht.

Es lassen sich nun aus dem Rohrinhalt leicht zwei Substanzen isolirt darstellen. Die kalt filtrirte Flüssigkeit setzt beim Eindampfen, unter Entweichen des Ammoniaks, farblose Krystalle, die allmählig roth werden, ab. Nachdem deren Ausscheidung beendet und filtrirt worden ist, enthält das Filtrat neben bedeutenden Mengen Salmiak und etwas arsensaurem Ammon nur noch geringe Quantitäten organischer Substanz, in welcher Anilin höchstens spurenweis sich findet.

Die Krystalle sind in kochendem Wasser und in Alkohol mit rother Farbe löslich und lassen sich aus diesen Mitteln in hübschen rothen Nadeln umkrystallisiren. Substanz von verschiedener Darstellung und Reinigung lieferte, bei verschiedenen Temperaturen getrocknet, in drei übereinstimmenden Stickstoffbestimmungen den der Formel 3) zukommenden N-Gehalt. Die Verbindung verhält sich wie eine schwache Säure, löst sich mit kirschrother Farbe in NH_3 und wird bei der Neutralisation wieder gefällt, doch löst ein Ueberschuss von Salzsäure einen grossen Theil der Fällung wieder auf. Sie lässt sich durch Reduktionsmittel in eine farblose Substanz überführen.

Wäscht man den Rohrückstand mit kaltem Wasser und zieht ihn dann mit kochendem aus, so lässt dieses beim Erkalten andre ebenfalls rotthe, dem Rosanilin ähnliche Krystallnadeln ausfallen. Ein kleiner Theil dieser Fällung löst sich mit rother Farbe in kaltem Ammoniak, der grösste bleibt nach dieser Behandlung unlöslich auf dem Filter zurück. Er lässt sich in derselben Weise wie die vorige Verbindung umkrystallisiren.

Vier mit Substanzen von getrennter Darstellung und Reinigung angestellte Stickstoffverbindungen ergaben übereinstimmend den von Formel 2) geforderten Stickstoffgehalt.

Diese Verbindung zeigt basische Eigenschaften, ihre salzsaure Lösung wird durch Alkalien gefällt. Sie giebt mit Platinchlorid eine ölartige Verbindung. Sie schmilzt im Röhrchen bei 176° .

Wenn die Erhitzungstemperatur der Röhren auf 245° gesteigert wird, so zeigen sich zwar durchweg dieselben Erscheinungen, doch sind die erhaltenen Krystalle statt roth, gelb bis farblos. Bei der Analyse erhält man für beide Arten von Krystallen dieselben Zahlen bis auf ein Plus von einigen Zehntelprocenten im H-Gehalt. Die gelben Verbindungen sind daher jedenfalls als die Leukoverbindungen

der rothen anzusehen, und auch die letzteren sind schon theilweise reducirt, woraus sich ihre geringen Farbstoffwirkungen erklären.

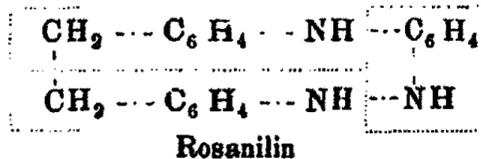
Die zahlreichen Kohlenwasserstoffbestimmungen, welche mit den vorstehend beschriebenen Verbindungen angestellt wurden, und wobei einmal selbst bis 170° getrocknet wurde, stimmen zwar unter einander sehr gut überein, gaben aber sämmtlich c. 1½ C weniger als die berechnete Menge beträgt. Ich habe aber geglaubt, auf diesen Fehler vorläufig kein allzu grosses Gewicht legen zu dürfen wegen ähnlicher bei C-reichen Substanzen wiederholt gemachter Beobachtungen und hoffe, dass bei Darstellung und Reinigung in grösserem Maassstabe diese Differenz verschwinden wird.

Um zu einer N-freien Substanz zu gelangen, muss man Wasser bei noch höherer Temperatur (270°–280°) längere Zeit auf Fuchsin wirken lassen. Ich habe diese Verbindung, welche in der erkalteten ammoniakalischen Flüssigkeit gelöst bleibt und in lanzettartigen gelben Krystallen erhalten wird, bisher noch nicht rein darstellen können, sie enthielt noch 1½ N. Ich zweifle aber kaum, dass sie die nach Formel 4) gebildete Leukosubstanz ist. Hierüber hoffe ich bald nähere Angaben machen zu können.

Die beschriebenen Reaktionen verlaufen ganz anders, wenn man dem Wasser wenig Salzsäure zusetzt. In diesem Fall zerfällt bei 240° fast das ganze angewandte Rosanilinsalz unter unbedeutender Harzbildung in Anilin und Toluidin, die Componenten des Rosanilins, gerade wie bei dem von Berthelot und Rosenstiehl *) mit conc. Jodwasserstoffsäure angestellten Versuch.

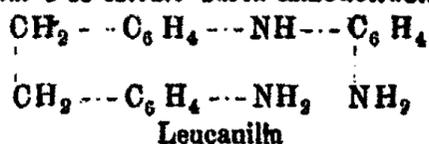
Es ist merkwürdig, dass Rosanilin mit Wasser sauerstoffhaltige Abkömmlinge und sogar Phenol liefert, während nach Berthelot Anilin unter denselben Umständen selbst bei 310° keine Spur Phenol erzeugt. Ich habe daher den Versuch mit Anilin und mit Paratoluidin bei 240° wiederholt. Obwohl das Wasser nach dem Erhitzen etwas alkalisch reagirte, so konnte doch keine phenolartige Substanz nachgewiesen werden; wahrscheinlich bildet sich eine Spur Diphenyl- resp. Ditolyllamin.

Die Ueberführung des Rosanilins in die entsprechende O-haltige Verbindung durch Wasser muss zur Aufklärung der Frage führen, ob im Rosanilin Amid- oder nur Imidgruppen enthalten sind. In letzterem Falle dürfte die so entstehende Rosolsäure keine Hydroxyle enthalten. Als passendste Constitutionsformel des Rosanilins erscheint mir folgende:

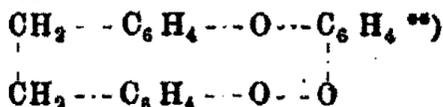


*) Bull. soc. industr. 1868. 987.

welche die Entstehung aus $C_6H_7N + 2C_7H_9N - 6H$, ferner die Nothwendigkeit des Toluidins zur Bildung des Roths, die Substitution dreier H-Atome durch Alkoholradikale, endlich die Reducirbarkeit zu Leukanilin, in dem 5 H-Atome durch Alkoholradikale ersetzbar sind



erklärt*). Nach dieser Formel ist die Entstehung einer Rosolsäure von der Constitution



zu erwarten, welche keine Hydroxyle enthält. Rosolsäure löst sich nun allerdings in Alkalien auf, aber das Ammoniaksalz dunstet fortwährend NH_3 aus und es ist bisher, trotz wiederholter Versuche, nicht gelungen, wohlcharakterisirte Salze dieser Säure zu bilden. Dies scheint dafür zu sprechen, dass die Rosolsäure in der That keine Hydroxyle enthält und dass bei ihrer Auflösung in Alkalien nur Anlagerungen von KHO etc. stattfinden in ähnlicher Weise, wie dies beim Uebergang von Isatin in isatinsäure Salze, aus welchen Säuren unverändertes Isatin niederschlagen, der Fall ist.

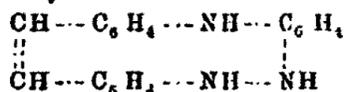
42. A. Pinner: Ueber einige Derivate des Acetals.

(Aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium XCVII; vorgelesen vom Verf.)

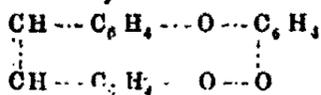
Durch Oxydation des Alkohols mittelst rauchender Salpetersäure erhält man bekanntlich Glyoxal und Glyoxalsäure, die beiden Aldehyde der Oxalsäure, so dass in der C_2 -Reihe alle theoretisch möglichen Aldehyde bis auf einen bekannt sind:

- 1) $CH_3 - - CHO$ Acetaldehyd
- 2) $CH_2(OH) - - CHO$ Glycolaldehyd (nicht bekannt)
- 3) $CHO - - - CHO$ Glyoxal
- 4) $CO_2H - - - CHO$ Glyoxalsäure.

*) Die Formel des Chrysanilins wäre dann:



***) Die Kolbe-Schmitt'sche Rosolsäure und das Dale-Schorlemmer'sche Aurin von der Formel $C_{20}H_{13}O_3 \cdot OH_2$ könnte zu dieser in der Beziehung stehen, welche zwischen Rosanilin und Chrysanilin stattfindet:



Ich habe vor längerer Zeit mich damit beschäftigt, den noch fehlenden Aldehyd der Glycolsäure (2) darzustellen, welcher das erste Beispiel eines Aldehyds, der zugleich Alkohol ist, gewesen wäre. Zwar hatte inzwischen Gräbe (Ber. IV, 34) aus dem Acetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ den Alkohol $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2(OH)$ dargestellt, welcher neben dem Ketonrest CO das alkoholische Hydroxyl enthält; da jedoch von den Fettkörpern selbst kein derartiger Aldehyd-Alkohol gekannt ist und namentlich das erste Glied der Reihe das meiste Interesse darbot, setzte ich meine Bemühungen zur Auffindung desselben fort. Obwohl es mir nun nicht gelungen ist, den gewünschten Aldehyd in grösserer Quantität zu erhalten, sehe ich mich doch genöthigt, meine nicht zum Abschluss gelangte Untersuchung zu veröffentlichen, weil in jüngster Zeit der Bericht des Hrn. O. Meister aus Zürich eine Untersuchung des Hrn. Abeljanz erwähnt, welche denselben Zweck zu erreichen suchte, wenn auch ohne Erfolg. Hr. Abeljanz hat (Ber. IV, 986) aus dem Oxychloräther $CH_2(OH) \cdot \cdot \cdot CHCl \cdot O \cdot C_2H_5$ durch concentrirte Schwefelsäure den Aldehyd der Glycolsäure zu erhalten gehofft.

Meine Versuche waren folgende: Nachdem eine in kleinerem Maassstabe ausgeführte Reaction, durch Destillation von glycolsaurem Kalk mit ameisensaurem Kalk den Aldehyd zu gewinnen, mich belehrt hatte, dass nur aus sehr grossen Mengen des kostbaren glycolsauren Kalkes eine einigermaassen erhebliche Quantität des Aldehyds zu erhalten wäre, weil der bei Weitem grösste Theil des glycolsauren Kalkes dabei verkohlt wird, nahm ich das Acetal als Ausgangspunkt meiner Untersuchung, stellte daraus das Glycolacetal $CH_2(OH) \cdot \cdot \cdot CH(OC_2H_5)_2$ dar und hoffte nach der von Hofacker und Beilstein (Ann. 112, 239) angegebenen Methode, das Acetal durch Digeriren mit Eisessig in den Aldehyd verwandeln zu können.

Das von mir benutzte Acetal war durch fractionirte Destillation aus rohem, längere Zeit gelagertem Aldehyd, in der Schering'schen Fabrik dargestellt worden und siedete bei 103° — 105° . Ich versuchte zuerst das Monochloracetal daraus darzustellen. Chlor wird von Acetal mit Begierde aufgenommen, die Temperatur steigt durch die energische Reaction sehr hoch und muss durch äussere Kühlung niedrig erhalten werden. Die entstandene Salzsäure bleibt vollständig im Acetal zurück. Unterbricht man das Einleiten des Chlors, sobald das Gewicht der Substanz zeigt, dass auf ein Molecül des Acetals ein Molecül Chlor eingetreten ist und unterwirft das Product der Destillation so findet man, dass die eine Hälfte des Acetals unverändert geblieben ist, die andere dagegen sich in Dichloracetal verwandelt hat. Nur ausserordentlich geringe Mengen von Monochloracetal sind zu gleicher Zeit entstanden.

Anders verläuft die Einwirkung von Brom. Lässt man Brom tropfenweise zu abgekühltem Acetal fließen, so wird dasselbe anfangs unter starkem Zischen aufgenommen, man erhält ein fast ungefärbtes Product, welches sofort nach beendeter Einwirkung mit Wasser gewaschen und mit Soda neutralisirt werden muss, weil die entstandene Bromwasserstoffsäure, welche vollständig in dem Reactionsproduct zurückgehalten wird, so dass dasselbe an der Luft kaum raucht, sehr energisch zersetzend auf das Bromacetal einwirkt. Man erhält auf diese Weise ein schweres, schwach gefärbtes Oel, dessen Geruch die Augen und Schleimhäute stark angreift.

Durch fractionirte Destillation theilt sich dieses Oel in zwei Hälften, von denen die eine unter 100° siedet, die andere zwischen 160° und 180° . Der unter 100° siedende Theil besteht hauptsächlich aus Aldehyd, Bromäthyl, und wahrscheinlich aus gebromten Aldehyden, alle entstanden durch die zersetzende Wirkung der Bromwasserstoffsäure auf Acetal und Bromacetal. Dieser Theil besitzt den eben erwähnten stechenden und zu Thränen reizenden Geruch. Der zwischen 160° und 180° siedende Theil liefert bald bei weiterer Fractionirung das Monobromacetal.

Das Monobromacetal $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH} \begin{matrix} \diagup \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ ist eine

farblose, in reinem Zustande nicht unangenehm riechende, unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit, schwerer als Wasser und darin unlöslich. Bei seiner Destillation spaltet es etwas Bromwasserstoffsäure ab und nimmt zugleich den stechenden Geruch ab. Es siedet bei 170° . Um es in reinem Zustande darzustellen, muss man die destillirte Flüssigkeit mit wässriger Natronlauge und dann mit Wasser waschen und trocknen. Die Analyse ergab:

	Theorie für $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{BrO}_2$:
C = 36.53 g	36.55 g
H = 6.65 g	6.60 g
Br = 40.97 g	40.61 g
O = 15.85 g	16.24 g
	<hr/> 100.00 g

Eine Dampfdichtebestimmung führte zu keinem Resultate, weil es sich zersetzt hatte.

Das Monobromacetal tauscht sein Brom ziemlich schwer aus. Mit alkoholischer Kalilauge digerirt, liefert es das Acetal des Glycolaldehyds oder Oxacetal $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$, mit Natriumalkoholat digerirt das Oxäthylacetal oder den Aether des Glycolacetals, durch alkoholisches Ammoniak dagegen wird es zersetzt, ohne die entsprechende Amidoverbindung zu liefern, weil dieselbe bei der hohen Temperatur, in welcher der Versuch gemacht werden muss, zerstört wird.

Glycolacetal $\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH} \begin{matrix} \nearrow \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ wird erhalten,

wenn Bromacetal mit alkoholischer Kalilauge 12 Stunden lang bei 160° – 180° digerirt wird. Der Röhreninhalt wurde mit Wasser versetzt, mit Aether ausgeschüttelt und der nach Verjagung des Aethers bleibende Rückstand abermals zur Zersetzung der letzten Reste unangegriffenen Bromacetals mit alkoholischer Kalilauge bei 160° digerirt und aus der Lösung in Alkohol durch Wasser und Aether getrennt. Das so dargestellte Glycolacetal ist eine farblose, angenehm riechende, bei 167° ohne Zersetzung siedende Flüssigkeit, die in ihrem Geruch an Acetal erinnert. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Theorie für $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$.	
O = 53.63%	53.73%
H = 10.12%	10.44%
O = 36.25%	35.83%
	100.00%

Die Dampfdichtebestimmung ergab 66.61, während dieselbe der Theorie nach 67 ist ($H=1$)

Durch concentrirte Schwefelsäure und gasförmige Salzsäure wird das Glycolacetal schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zerstört, Eisessig wirkt in der Kälte nicht ein, bei 100° zeigt sich die beginnende Einwirkung durch schwache Bräunung und bei 120° ist die Zersetzung nach einigen Stunden vollendet. Das Reactionsproduct von etwa 50 Grm. Glycolacetal und Eisessig wurde, um den im entstandenen Essigäther möglicherweise enthaltenen Glycolaldehyd abzuscheiden, zuerst destillirt, wobei eine sehr beträchtliche Menge Kohle zurückblieb, das Destillat mit saurem, schwefligsaurem Natrium ausgeschüttelt, die Natriumbisulfidlösung mit Soda versetzt und destillirt. Das Destillat zeigte zwar einen schwachen Aldehydgeruch, gab auch einen Silberspiegel; da jedoch keine Hoffnung vorhanden war, den Aldehyd aus seiner wässrigen Lösung abzuscheiden, wurde er durch Schwefelwasserstoff in den geschwefelten Aldehyd übergeführt. In der That erschienen einige Oeltröpfchen, welche den charakteristischen Geruch geschwefelter Aldehyde besaßen, ihre Menge war jedoch zu gering, um sie einer Untersuchung unterwerfen zu können.

Glycolacetaläther $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)-\text{CH} \begin{matrix} \nearrow \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ Wird

Bromacetal mit concentrirter Natriumalkoholatlösung bei 160° digerirt, so erhält man den Aether des Glycolacetals. Auch hierbei ist es nothwendig, um die letzten Reste Bromacetals zu zersetzen, die Digestion zum zweiten Male mit frischem Natriumalkoholat erfolgen zu lassen. Man erhält alsdann eine farblose, angenehm riechende, bei 164° ohne

Zersetzung siedende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser und darauf schwimmend.

Gefunden wurden 58.86% C und 11.01% H, die Theorie verlangt für $C_8H_{18}O_3$ 59.26% C und 11.11% H.

Der Glycolacetaläther wird durch starke Säuren vollkommen zerstört.

In gleicher Weise erhält man durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Dichloracetal das Acetal des Glyoxals, nur ist es noch schwieriger, das Chlor vollständig durch die Oxäthylgruppen zu ersetzen. Auch nach einer zweimaligen Digestion mit frischem Alkoholat ist es mir nicht gelungen, ein völlig chlorfreies Product zu erhalten.

Das Glyoxalacetal $CH(OC_2H_5)_2 \cdots CH(OC_2H_5)_2$ ist eine farblose, bei ca. 180° ohne Zersetzung siedende, angenehm riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser und darauf schwimmend. Es erinnert in seinem Geruche kaum noch an Acetal. Durch starke Säuren wird es vollkommen zerstört.

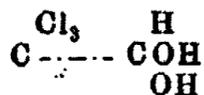
Meine Bemühungen, den Aldehyd der Glycolsäure zu erhalten, setze ich fort, da es Hrn. Abeljanz, wie oben erwähnt, nicht gelungen ist, ihn darzustellen.

43. E. Hagemann: Ueber einige Abkömmlinge des Chlorals.

(Vorläufige Mittheilung; eingegangen am 4. März.)

Die in dem heute eingegangenen Bericht No. 3 der chemischen Gesellschaft enthaltene Mittheilung von C. Bischoff und A. Pinner veranlasst mich, die Resultate, die ich bis jetzt bei einer grösseren Arbeit über Chloral erhalten habe, zu veröffentlichen. Durch den Wunsch, eine Untersuchung der Einwirkung von chloriger Säure auf Toluol zu einem vorläufigen Abschluss zu bringen, wurde die vorstehende Arbeit einige Zeit unterbrochen und dadurch eine vorläufige Veröffentlichung verzögert.

Die Arbeit wurde von dem Gedanken geleitet, für die Annahme zweier Hydroxylgruppen im Chloralhydrat, also für die Formel:



weitere Belege zu liefern und die nur beschränkte Gültigkeit des Satzes, dass an einem Kohlenstoffatom nicht 2 Hydroxylgruppen liegen können, darzuthun. Ueber Bestimmung der Dampfdichte oder vielmehr Dissociationsgrenze des Chloralhydrats, sowie genauere Angaben über einige bis jetzt erhaltenen Derivate und ihre physikalische

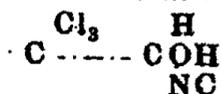
Untersuchung hoffe ich der Gesellschaft bis zu einer der nächsten Sitzungen Mittheilungen machen zu können.

Das von Bischoff und Pinner dargestellte Cyanchloralhydrat habe ich schon vor längerer Zeit erhalten und genauer untersucht, ebenso durch Einwirkung von Salzsäure auf dasselbe die Entstehung einer Säure nachgewiesen, deren Untersuchung ich auf spätere Zeit verschob.

Chloralhydrat wurde mit fast wasserfreier Blausäure in Röhren eingeschmolzen und 3—4 Stunden auf 120—130° erhitzt. Es bleibt der Röhreninhalt hierbei vollständig farblos. Beim Erkalten auf einige Grade über 0° krystallisirt das Cyanchloralhydrat in zolllangen, farblosen Prismen in den Röhren aus. Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder noch besser aus Schwefelkohlenstoff erhält man es leicht rein, dann in sehr dünnen, rhombischen Tafeln krystallisirend, als eine fast völlig geruchlose, farblose, in Aether, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Wasser leicht lösliche Masse. In trockener Luft ist es sehr beständig; in feuchter Luft zieht es etwas Wasser an.

Die Analysen von Substanz verschiedener Darstellung ergaben:

Berechnet nach der Formel:



Gefunden:

		I.	II.	III.
C	20.64	20.57	—	—
H	1.15	1.54	—	—
Cl	61.05	60.46	60.73	60.58
N	8.02	7.98	—	—

Durch Erwärmen mit Kalihydrat zersetzt sich die Substanz in Chloroform, Ameisensäure und Blausäure.

Dieselbe Zersetzung tritt unter Entwicklung von Blausäure mit kohlensaurem, phosphorsaurem und borsäurem Natrium ein. Bei Bestimmung der sich mit kohlensaurem Natrium entwickelnden Blausäure wurden 15.15% HNC erhalten; berechnet zu 15.47%. Schon beim Erhitzen der wässrigen Lösungen tritt eine theilweise Zersetzung unter Auftreten eines starken Blausäure-Geruchs ein.

Wässrige Lösungen von Cyanchloralhydrat halten sich bei Zimmertemperatur wochenlang unzersetzt.

Eine wässrige Lösung von Cyanchloralhydrat wird durch salpetersaures Silber in der Kälte nicht gefällt, erst beim Erwärmen entsteht langsam ein Niederschlag von Cyansilber.

Aus nicht zu verdünnten, wässrigen Lösungen schlägt concentrirte Schwefelsäure das Cyanchloralhydrat unverändert in Oeltropfen nieder, die langsam in der Flüssigkeit erstarren. Ebenso wird es aus con-

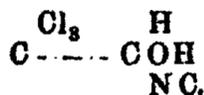
centrirten, wässrigen Lösungen durch rauchende Salzsäure Anfangs unverändert in Oeltropfen gefällt.

In Salpetersäurehydrat löst sich Cyanchloralhydrat leicht ohne bemerkbare Reaction auf; beim Erwärmen tritt schwache Oxydation unter Entwicklung von rothen Dämpfen ein und es lässt sich dann der Ueberschuss der Salpetersäure ohne weiter bemerkbare Einwirkung abbrauchen. Der zurückbleibende Syrup erstarrt beim Erkalten vollständig. Wahrscheinlich entsteht hierbei das Cyanür der Trichloressigsäure. Mit weiterer Untersuchung dieses Körpers bin ich noch beschäftigt.

Der Schmelzpunkt des Cyanchloralhydrats wurde bei 58—59° C, der Erstarrungspunkt bei 57.5—58° gefunden. Das Cyanchloralhydrat lässt sich fast unzersetzt sublimiren. Bei der Destillation fängt es bei 120° unter theilweiser Spaltung an zu sieden. Der grösste Theil geht zwischen 140—145° über und erwies sich als fast reines Cyanchloralhydrat; gegen Ende der Destillation tritt weitere Zersetzung unter Bräunung ein, während der Siedepunkt auf 250° C steigt.

Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cyanchloralhydrat entstehen Schwefelverbindungen, mit deren Untersuchung ich auch noch beschäftigt bin.

Die leichte Zersetzbarkeit des Cyanchlorals analog der Verbindung von Blausäure mit Aldehyd und den Saure-Cyanüren, Acetylcyanür von Hübner etc. scheinen eher darauf hinzudeuten, in jenen Verbindungen die Isocyangruppe anzunehmen. Das Cyanchloralhydrat oder Isocyanchloralhydrat würde dann folgende Formel erhalten:



Die Entstehung von Säuren, hier Trichlormilchsäure, durch Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Aldehyde oder Acetone würden dann als eine secundäre Reaction aufzufassen sein.

Die Beständigkeit des Cyanchloralhydrats, rein sowohl als auch in wässrigen Lösungen, seine glatte Spaltung durch alkalische Flüssigkeiten in Chloroform, Ameisensäure und Blausäure, liessen dasselbe als wahrscheinlich sehr gutes Ersatzmittel der bis jetzt in der Medicin verwandten, sehr schlecht haltbaren Blausäure-Präparate erscheinen.

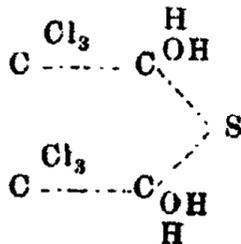
Hr. Dr. E. Külz in Marburg ist schon seit Anfang Januar mit dem Studium der physiologischen Wirkungen des Cyanchloralhydrats beschäftigt und wird in der Kürze seine Resultate veröffentlichen.

Durch Einwirkung von Chloralhydrat, Blausäure und rauchender Salzsäure, in zugeschmolzenen Röhren 4—5 Stunden auf 120—130° erhitzt, wurde nach Abscheidung des Salmiaks mit Alkohol ein schlecht krystallisirendes Zinksalz der Trichlormilchsäure gewonnen. Ich hatte den Versuch bis jetzt nicht weiter verfolgt.

Von den durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf in Aether gelöstes, wasserfreies Chloral entstehenden Schwefelverbindungen habe ich bis jetzt eine zu isoliren vermocht; dieselbe ist in Wasser unlöslich; beim Erwärmen mit demselben zersetzt sie sich unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung; in Alkohol und Aether ist sie löslich und daraus in dünnen, weissen Krystallblättchen von einem widerlichen, merkaptan-ähnlichen Geruch zu erhalten.

Die alkoholische Lösung zersetzt sich mit essigsaurem Blei direct in Schwefelblei und Chloralhydrat.

Die Analyse gab folgende Zusammensetzung:



Berechnet:	Gefunden:
9.73 % S	9.94 % S.

Marburg, den 1. März 1872.
Laboratorium des Hrn. Prof. Carius

44. E. Lucius: Ueber die Erstarrungstemperatur des Anilins.

(Vorg. von Hrn. A. W. Hofmann.)

Nach dem, was die Lehrbücher über diese Frage sagen, soll das Anilin bei -20° noch flüssig bleiben, aber in einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure zu einer krystallinischen Masse erstarren. Ich fürchte fast, dass ich selber*) für diese Angaben verantwortlich bin; um so angenehmer ist es mir, dass mir die freundliche Mittheilung, welche mir Hr. Dr. Lucius von seinen Beobachtungen gemacht hat, Gelegenheit bietet, was irrthümlich in diesen Angaben zu berichtigen ist.

Im Laufe dieses Winters beobachtete Hr. Lucius, dass das Anilin in einigen grossen Vorrathsflaschen fest geworden war. Da man in den grossartigen Werkstätten der HH. Meister, Lucius und Brüning zu Höchst ein Erstarren des Anilins früher niemals wahrgenommen hatte, so vermuthete Hr. Lucius zunächst eine Ausscheidung von Tolidin oder einer anderen festen Verbindung. Bei näherer Prüfung ergab es sich aber, dass der starre Körper aus Anilin und

*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. XLVII. 49.

zwar aus sehr reinem Anilin von dem Siedepunkt 182 bis 183° und dem Vol.-Gewicht 1.024 bis 17^o.5 bestand. Der Schmelzpunkt des starren Anilins erwies sich bei - 8° und bei Abkühlung auf diese Temperatur fing die geschmolzene Masse auch wieder an fest zu werden. Als man eine grössere Menge derselben destillirte und das Destillat in Fractionen aufsammelte, zeigten die ersten wie die letzten Fractionen genau dasselbe Verhalten.

Als mir Hr. Lucius vor einigen Tagen eine Flasche des leicht erstarrenden Anilins zur Verfügung stellte, haben wir den Versuch in meinem Laboratorium genau mit dem eben erwähnten Erfolge wiederholt. Bei dieser Gelegenheit wurden denn auch einige andere Anilinproben, welche zur Verfügung standen, einer Prüfung unterworfen, so eine kleine Menge Anilin, welche noch aus Isatin gewonnen worden war, ferner ein absolut reines Anilin, welches Hr. Dr. Geyger aus Hydrazobenzol dargestellt hatte, endlich aus niedrig siedendem Handelsproducte durch mehrfache Destillation gereinigtes Anilin. Sämmtliche Proben reinen Anilins, welche dem Versuche unterworfen wurden, erstarrten bei genau derselben Temperatur wie das Höchster Präparat, aber auch nur die reinen Proben, denn Proben von nur mässig höherem Siedepunkte zeigten die Erscheinung nicht.

Diese Wahrnehmung erklärt sehr einfach, wie ich zu der irrthümlichen Meinung gelangen konnte, das Anilin erstarre noch nicht bei - 20°. Meine Beobachtungen wurden mit einem direct aus dem Steinkohlentheer gewonnenen Anilin (Kyanol) angestellt, welches mit dem damals 1843 noch nicht aufgefundenen Picolin verunreinigt war. Auffallender muss es erscheinen, dass man in den Anilinfabriken dem Anilin nicht häufiger im festen Zustande begegnet. Nach Mittheilungen des Hrn. Dr. Martius hat sich in Rummelsburg das Anilin selbst bei der niedrigsten Temperatur des letztverflossenen Winters stets flüssig erhalten. Dies mag einerseits dem Umstande zuzuschreiben sein, dass das fabrikmässig dargestellte Anilin selten absolut rein, namentlich frei von flüssigem Toluidin ist, dann aber auch der Thatsache, dass sich das Anilin weit unter seine Erstarrungstemperatur abkühlen lässt, ohne fest zu werden, dann aber bei der Berührung mit einem festen Körper plötzlich erstarrt.

Wie dem aber auch sei, die Beobachtung des Hrn. Lucius beseitigt die Anomalie, welche der Erstarrungspunkt des Anilins zu bieten schien, insofern man denselben bei extremen Temperaturen unter 0° gelegen glaubte, während doch die so nahe stehenden Verbindungen Benzol und Phenol die eine bei + 3°, die andere bei + 35°, also beide oberhalb der Erstarrungstemperatur des Wassers, in den festen Zustand übergehen.

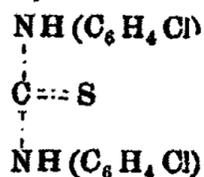
45. Sima M. Losanitsch aus Belgrad: Ueber chlorirtes und jodirtes Phenylsenföl.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium XCVIII; verl. von Hrn. A. W. Hofmann.)

Die von Hrn. Prof. Hofmann über die Einwirkung von Jod auf Diphenylsulfoharnstoff veröffentlichten Beobachtungen^{*)}, sind mir Veranlassung gewesen, den chlorirten und jodirten Diphenylsulfoharnstoff in ähnlichem Sinne zu untersuchen.

Chlorphenylsenföl.

Eine alkoholische Lösung von Chloranilin, aus Chloracetanilid gewonnen, wurde 4—5 Tage lang mit Schwefelkohlenstoff digerirt. Nachdem die Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hatte, entfernte man den überschüssig zugesetzten Schwefelkohlenstoff durch Destillation und liess den Rückstand aus heissem Alkohol krystallisiren. Die gereinigte Substanz ergab bei der Analyse Werthe, welche der Formel des chlorirten Diphenylsulfoharnstoffs



entsprechen.

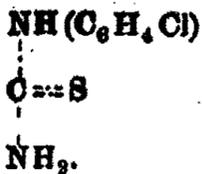
Dieser Harnstoff krystallisirt in schönen, langen, weissen Nadeln von bitterem Geschmack. Der Schmelzpunkt liegt bei 166°. Er ist vollkommen unlöslich in kaltem, wie in warmem Wasser; in Aether und Alkohol löst er sich ziemlich leicht.

Wird die heisse alkoholische Lösung des chlorirten Sulfoharnstoffs mit einer alkoholischen Jodlösung versetzt, so entfärbt sich die Flüssigkeit sofort, unter gleichzeitiger Ausscheidung von Schwefel. Destillirt man diese Flüssigkeit im Wasserdampfstrom, so gehen mit dem Wasser ölartige Tropfen in die Vorlage über, welche nach kurzer Zeit zu einer Krystallmasse erstarren. Für die Analyse wurde sie aus Alkohol umkrystallisirt, und die Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und des Chlors charakterisirte sie als Chlorphenylsenföl:

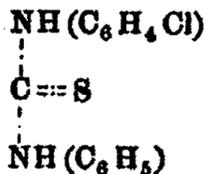


Dieser Körper, welcher, obwohl schon etwas abgeschwächt, noch immer den eigenthümlichen Geruch des Phenylsenföls zeigt, krystallisirt in farblosen, bei 40° schmelzenden Nadeln. Gegen Ammoniak verhält sich dieses gechlorte Phenylsenföl, wie alle anderen Senföle, d. h. es liefert einen Chlorphenylharnstoff von der Formel:

^{*)} Hofmann, diese Berichte 1869, S. 453.

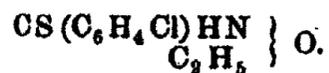


Mit Anilin erstarrt es sofort zu einem Brei von Krystallen, welche den Harnstoff

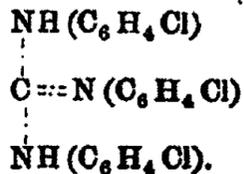


darstellen.

Mit Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf 130° erhitzt, zerfällt das Chlorphenylsenföhl in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Chloranilin. Mit absolutem Alkohol liefert er dagegen ein halbgeschwefeltes Chlorphenylurethan:



Der Rückstand, von dem das Chlorphenylsenföhl abdestillirt worden war, enthielt einen Körper mit sauren Eigenschaften, der sich in Alkalien auflöste und durch Säuren wieder abgeschieden werden konnte. Er habe diese Substanz leider in zu geringer Menge erhalten, als dass ich eine Analyse hätte anstellen können. Nach dem was über die Einwirkung des Jods auf den normalen Diphenylharnstoff vorliegt, sowie nach analogen Beobachtungen über das jodirte Senföhl, die ich sogleich mittheilen werde, ist dieselbe dreifach chlorirtes Triphenylguanidin

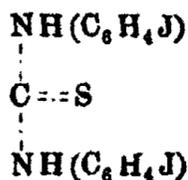


Jodphenylsenföhl.

Analog dem Chloranilin verhält sich auch das Jodanilin*), doch ist die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf letzteres energischer, als auf die chlorirte Verbindung. Nach drei Tagen ist die Reaction vollendet, und aus der Lösung scheidet sich eine krystallinische Masse

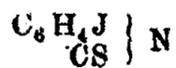
*) Jodanilin kann man sehr bequem auf die Art darstellen, dass man Jod in überschüssigem Anilin auflöst, und die hierbei gebildeten jodwasserstoffsauren Salze des Anilins und Jodanilins mit Alkali zersetzt. Das Anilin trennt man dann von dem Jodanilin durch Destillation mit Wasserdampf. Aus dem Rückstande, der noch eine nicht unerhebliche Menge höher jodirte Producte enthält, lässt sich das Jodanilin mit heissem Wasser ausziehen.

aus, die in Wasser völlig unlöslich, in Alkohol und Aether sehr schwer löslich ist. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 173°. Die Analyse zeigte, dass die so erhaltene Verbindung ein jodirter Diphenylsulfoharnstoff



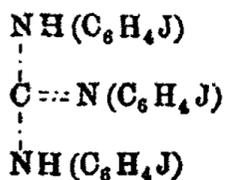
ist.

Alkoholische Jodlösung ertürrt sich in Berührung mit diesem Harnstoff, unter Abscheidung von Schwefel. Wird der nach dem Abfiltriren des Schwefels und Abdunsten des Alkohols bleibende Rückstand mit Wasserdampf destillirt, so geht nur eine sehr geringe Menge Jodphenylsenföi mit den Dämpfen über. Der Rückstand wurde deshalb mit Alkohol ausgezogen, und aus dieser Lösung schied sich auf Zusatz von Wasser ein Oel aus, das bald zur Krystallmasse erstarrte. Die so erhaltene Verbindung hat einen ähnlichen Geruch wie das Chlorphenylsenföi. Sie schmilzt bei 65°. Die Analyse bestätigte die Formel:



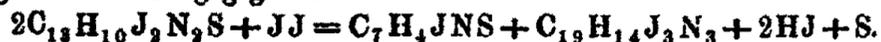
Der Körper ist mithin jodirtes Phenylsenföi und verhält sich in der That auch gegen Ammoniak und die Amine genau wie das chlorirte Phenylsenföi.

Der nach dem Auszuge mit Alkohol bleibende Rückstand, wurde als er an Alkohol kein Jodphenylsenföi mehr abgab, mit Alkali gekocht. Aus der filtrirten Lösung schied sich auf Zusatz von Säuren ein weisser, flockiger Niederschlag ab, der bei der Analyse die Zusammensetzung des jodirten Triphenylguanidins



zeigte.

Aus den mitgetheilten Beobachtungen erhellt dass auch der chlorirte und jodirte Diphenylsulfoharnstoff, analog dem normalen Phenylsulfoharnstoff, ein chlorirtes und ein jodirtes Phenylsenföi zu liefern im Stande sind. Die Bildung des letzteren z. B. ist in folgender Gleichung gegeben:



46. E. A. Letts aus London: Ueber eine Verbindung von Natrium mit Glycerin.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium XCIX; vorgetr. von Herrn A. W. Hofmann.)

Da das Glycerin ein dreiatomiger Alkohol ist, so sind 3 Verbindungen dieses Körpers mit Natrium möglich, in welchen beziehungsweise 1, 2, 3 Wasserstoffatome der Hydroxyl-Gruppen durch Metall ersetzt sind. Bis jetzt hat man keine dieser drei Verbindungen erhalten.

Wenn ein Stück Natrium zu Glycerin gefügt wird, so wird keine oder nur eine geringe Reaction hervorgebracht; aber beim Erhitzen der Mischung findet eine lebhaft Wasserstoffentwicklung statt, das Natrium wird rothglühend, und das Glycerin verkohlt unter Ausstossung von Acrolein-Dämpfen.

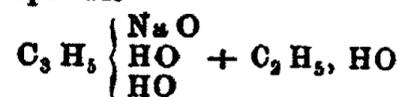
Wenn jedoch das Natrium mit Quecksilber verdünnt wird und dann auf Glycerin wirkt, so geht die Reaction mit grösserer Regelmässigkeit vor sich, und schliesslich ist eine gummiartige Masse gebildet, welche beim Erkalten erstarrt. Wird jetzt Alkohol hinzugefügt, so wird die Substanz nicht gelöst, sondern ballt sich zusammen und wird zu einem weissen krystallinischen Pulver.

Derselbe Körper wird erhalten durch Erhitzen von Glycerin mit trockenem Natriumalkoholat; hierbei wird Alkohol in Freiheit gesetzt und ein fester weisser Körper bleibt.

Die beste Methode der Darstellung des Körpers, die ihn in jeder Menge liefert, besteht darin, dass man Natrium in Alkohol löst und Glycerin hinzufügt: zuerst ist keine Veränderung bemerkbar, aber in wenigen Augenblicken bilden sich kleine sternförmig gruppirte Krystalle, und in kurzer Zeit ist eine weisse Kruste auf den Gefässwänden entstanden.

Diese Kruste wird abgenommen, auf ein Filter geworfen, gut mit Alkohol gewaschen und durch Pressen zwischen Fliesspapier getrocknet. Dies muss rasch geschehen, da der Körper äusserst zerfliesslich ist. Derselbe wird dann vollständig über Schwefelsäure getrocknet, aber nicht im Vacuum.

Das Natrium in der so erhaltenen Verbindung wurde als Sulfat bestimmt und betrug 14.3%. Eine Verbindung von einem Molecül Mono-Natriumglycerat mit ein Molecül Alkohol erfordert 14.3%. Es scheint daher, dass der Körper aus



besteht. Um Gewissheit darüber zu erlangen, ob der Alkohol nur die Rolle des Krystallisationswassers spiele, wurden 13.614 Gr. im Wasser-

stoffstrom in einer Liebig'schen Trockenröhre, die sich in siedendem Wasser befand, erhitzt. Nach ungefähr 3 Stunden hatte der Röhreninhalt um 3.88 Gr. abgenommen. Dieser Gewichtsverlust repräsentirt 28.4% (1 Molecül Alkohol = 28%)

Natrium, Kohlenstoff und Wasserstoff wurden in der getrockneten Substanz bestimmt. Die erhaltenen Zahlen stimmen mit den für Mono-Natriumglycerat berechneten:

Gefunden:	Berechnet:
C = 31.3	31.5
H = 6.2	6.1
Na = 19.9	20.1

Das Mono-Natriumglycerat ist ein weisses Pulver, welches mit grosser Begierde die Feuchtigkeit der Luft anzieht. Es wird durch Wasser in Glycerin und Natriumhydrat zersetzt. Ohne zu schmelzen, zersetzt es sich bei einer Temperatur von über 245°, wobei der Geruch von Acrolein auftritt.

In der Hoffnung, eine Cyanverbindung des Glycerins, analog den Aethern von Cloß, zu erhalten, wurde Chlorcyan über das in Alkohol suspendirte Natriumglycerat geleitet. Das Natrium wurde in Chlorür verwandelt, wobei die Reaction Wärme entwickelte. Durch Verdampfen der alkoholischen Lösung auf dem Wasserbad wurde eine braune syrupdicke Flüssigkeit von süssem Geschmack erhalten, welche unlöslich in Aether war und bei einem Destillationsversuche sich unter Ammoniakentwicklung zersetzte. Mit Säuren behandelt, brauste sie auf.

Da sich keine passende Reinigungsmethode darbot, so wurde eine weitere Prüfung des Körpers unterlassen.

Ich beabsichtige, weitere Versuche über die Einwirkung verschiedener Reagentien auf das Natriumderivat des Glycerins anzustellen, und hoffe, in Kurzem das Vergnügen zu haben, der Gesellschaft Näheres über diesen Körper mitzuthellen.

Correspondenzen.

47. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

1487. J. W. Burton, Leeds. „Schmieröle.“ Datirt 5. Juni 1871.

Geringere Sorten von Oelen und Fetten werden, um sie für Schmierzwecke geeigneter zu machen, mit Bittermandelöl versetzt.

1517. W. Pollock, Jamestown, und A. Pollock, Bunhill. „Färben mit Türkischroth.“ Datirt 8. Juni 1871.

Das zu färbende Garn oder Gewebe wird, so wie es aus der

Oelung kommt, in die Alaunlösung gebracht, und nicht vorher von dem ihm anhaftenden Oele und Alkali befreit. Diese Behandlungsweise erzeugt in dem Stoffe einen Niederschlag von Thonerdehydrat, welches als Mordant, statt des in der üblichen Weise producirten Thonerdetannat, dient.

1518. H. Larkin, Thrydon Gernon; A. Leighton, Liverpool, und W. White, London. „Eisen- und Stahlbereitung.“ Datirt 8. Juni 1871.

Um ganz reines Eisen, und aus diesem Stahl zu bereiten, werden die Erze in Salzsäure gelöst, die Lösung wird vom unlöslichen Rückstande abgossen, eingedampft, bis die Chlorürkrystalle sich abzuschneiden beginnen, und die Krystalle werden durch Wasserdampf, Sauerstoff u. s. w. in Oxyd übergeführt und das Oxyd wird dann zu Metall reducirt.

1531. C. Crocford, Holywell. „Darstellung von Alkalien.“
Datirt 9. Juni 1871.

Solche Metalloxyde, die dessen fähig, werden in kaustischen Alkalien gelöst und zu diesen giebt man die Sulfide der resp. Alkalimetalle, welche nun in kaustische Alkalien übergehen, während die gelöst gewesenen Metalloxyde als Sulfide niederfallen.

1589. J. B. Spence und P. Dunn, Manchester. „Darstellung von Phosphorsäure und schwefelsaurer Thonerde aus natürlichen Thonerde-Phosphaten.“ Datirt 15. Juni 1871.

In den wesentlichen Punkten bereits in Patentspecification 1676/1870. Ber. IV. 133. beschrieben.

1598. G. Clifford, Paris. „Verbessertes Material für Thou- und Graphittiegel.“ Datirt 16. Juni 1871.

Dem zu solchen Tiegeln dienenden Materiale wird Smirgel, Korund oder sonst ein Thonerdeanhydrid beigemischt.

1610. D. Parrish, London. „Neues Material für Handtücher u. dgl.“
Datirt 19. Juni 1871.

Der Patentinhaber benutzt für obige Zwecke noch nicht vollständig zerstampften Papierbrei, den er nach Trocknen in die gewünschten Formen schneidet.

1619. J. Duncan und J. Stenhouse, London. „Reinigung von Zucker.“ Datirt 20. Juni 1871.

Der Inhalt dieser Specification ist nahezu Wort für Wort in Pat. Specif. 1235/1871. Ber. V. 64. angeführt.

1626. J. Unwin, Scheffield. „Ueberziehen mit Nickel.“ Datirt 21. Juni 1871.

Das Niederschlagen des Nickels aus seiner Lösung auf den zu überziehenden metallischen Körper wird nicht mittelst einer Batterie, sondern durch einen Elektro-Magnet bewerkstelligt. Das Bad präparirt man durch Auflösen eines Pfundes Nickel in einer aus zwei Theilen oxalsaurem Kali in zehn Gallonen Wasser bestehenden Lösung und schliesslichem Zusatz von Salpetersäure.

1628. G. B. Galloway, London. „Stahl aus Eisenabfällen.“ Datirt 21. Juni 1871.

Eisenfeile, -späne und dergl. werden mit Zinn, Zink und andern Flussmitteln gemengt, geschmolzen. Das Feuermaterial ist Kohlenstaub mit Petroleum zu Ziegeln geknetet.

1642. E. Königs und Henderson, Glasgow. „Darstellung von schwefelsaurem Natron, Salzsäure, Chlor und dergleichen Producten.“ Datirt 22. Juni 1871.

Diese Specification enthält ausführlicher die in Pat. Specification 853/1871. Ber. IV. 893. und 1305/1871. Ber. V. 122. beschriebenen Prozesse.

1650. F. W. Colls und Genossen, London. „Papier aus Holzfasern.“ Datirt 23. Juni 1871.

Das Neue hier ist die Anwendung von Mehl oder dergleichen Material, gemischt mit kaustischem Alkali, um die in den Fasern befindlichen Harze u. s. w. zu entfernen.

1675. G. Gwynne, London. „Filtriren dicker Oele, Fette u. s. w.“ Datirt 26. Juni 1871.

Der zu filtrirende Körper wird mit einem flüchtigen Lösungsmittel verdünnt.

1682. H. Deacon, Warrington. „Vorrichtungen für Chlor- und Schwefelsäure-Fabrikation.“ Datirt 27. Juni 1871.

Handelt von der Anordnung der Oefen und Schachte behufs Vermeidung von Wärmeverlust.

1690. P. Jensen, London. (Für J. Erichsen, Kopenhagen.) „Material für Bedachung.“ Datirt 28. Juni 1871.

Beste Sorte von Pappdeckel wird in einer Mischung von Kohlen-theer (frei von Wasser), Asphalt und kiesel-saurem Natron gekocht, gerollt, mit Sand bestreut, wieder gerollt, auf ihren Bestimmungsort

gebracht und befestigt, und überzogen mit einem Gemenge der folgenden Substanzen: Theer (wasserfrei), Asphalt, Portlandcement und ein lösliches kiesel-saures Salz.

1700. B. E. R. Newlands, Charlton. „Dünger.“ Datirt 29. Juni 1871

Die nach der Gewinnung von Alaun aus natürlichen Thonerdephosphaten bleibende Mutterlauge wird mit Knochenasche, Guano, oder Koprolit und kohlen-saurer Magnesia oder kohlen-saurem Kalk vermengt.

Diese Behandlungsweise kann auch mit den, in der Darstellung von Phosphorsäure aus Knochen u. s. w. mittelst Schwefel- oder Salzsäure, resultirenden Mutterlaugen vorgenommen werden.

1706. J. Birch, Newton Heath. „Stahlbereitung.“ Datirt 30. Juni 1871.

Bekanntlich wird der für Stahl bestimmte Metallblock nach dem Gusse kühlen gelassen und dann wieder erhitzt, bevor man ihn häm-mert oder rollt. Man hat wohl versucht den Block direct aus den Convertirungsöfen in Arbeit zu nehmen, allein es fand sich, dass das Aeußere des Blockes zu kalt, das Innere noch zu heiss war. Um nun eine gleichförmige Abkühlung zu bewerkstelligen, wird, nach der gegenwärtigen Specifikation, das Metall nach dem Gusse in ein Gehäuse aus einem schlechten Wärmeleiter, wie Thon, Bimsstein, Graphit u. s. w. gebracht und darin gehalten, bis seine Temperatur auf den für die weitere Verarbeitung geeigneten Grad hinabgegangen ist.

1715. R. W. Lake, London. (Für W. Salamon, New-York.)
„Schmier-Composition.“ Datirt 1. Juli 1871.

Ein Theil flüssigen Aetsnatrons von 15° B. Concentration, zwei Theile Talg, und vier Theile Petroleum werden bis auf etwa 250° erhitzt, dann in Säcke gebracht und ausgepresst. Das durchgehende Oel sowie die zurückbleibende Masse, der ungefähr 5 pCt Haare zu-gesetzt werden, dienen als Maschinenschmiere.

1723. W. E. Gedge, London. (Für A. Lainé, Beaunay, Frank-reich.) „Raupen vertilgendes Pulver.“ Datirt 3. Juli 1871.

Eine Mischung von Kohlenstaub, Kochsalz und Abfall-Schwefel. Man streut es am besten vor Regen auf frisch gepflügtes Land.

1725. F. J. Smith, London. (Für C. M. Tessié du Motay, Paris). „Verwerthung benutzter Laugen und Seifenlösungen.“ Datirt 3. Juli 1871.

Die Alkalien obiger Lösungen werden als Bicarbonate niederge-schlagen, die organischen Stoffe durch Säuren abgeschieden.

1733. J. Hargreaves und T. Robertson, Widnes. „Darstellung von schwefelsauren Salzen.“ Datirt 4. Juli 1871.

Schweflige Säure wird mit Luft und Wasserdampf gemengt in abwärts gehender Richtung über erhitztes Chlorkalium und -natrium geleitet.

1737. H. Bessemer, London. „Asphalt-Pflaster.“ Datirt 4. Juli 1871.

Asphalt in verschiedenen Verhältnissen mit Gyps, Kalkstein, Lehm, Sand gemengt wird stark und anhaltend erhitzt. Die nach Köhlen fest gewordene Masse wird pulverisirt und in dieser Form auf das zu pflasternde Terrain gebracht und auf demselben durch Erhitzen und Rollen befestigt.

1738. J. Charles, London, und C. Taylor, Manchester. „Künstliches Leder.“ Datirt 4. Juli 1871.

Gekochtes Leinsaamenöl wird mit Aetzkalk und Borax wiedergekocht, bis das Oel beim Erkalten zu einem zähen Teige erstift; diesem Teige wird etwas Aetzkalk und pulverisirter Kork beigegetet, und die Masse wird mit Walzen auf einem Gewebe ausgebreitet und mit Bimsstein niedergerieben.

Nächste Sitzung: Montag, 11. März.

Berichtigungen.

In No. 2 (Protocoll)

lies: E. Salkowski, Dr. med.
statt Salkowsky, Dr. phil.

In No. 8.

Seite 70. Zeile 8 v. u. lies „jene“ statt „jede“.
- 71, - 3 v. o. lies „Rückstand“ statt „Niederschlag“.
- 72, - 8 v. u. fehlt nach „Isomeren“ das Wort „nicht“
- 98, - 5 lies fünf statt drei.
- 99, - 9 lies die Formel $C_6H_9 \cdot CO_2H \cdot (OH)_2$,
statt die Formel $C_6H_9 \cdot CO_2H \cdot (OH)_1$.

Sitzung vom 11. März 1872.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Das Protocoll der Sitzung vom 26. Februar wird genehmigt.

Mittheilungen.

48. J. Kachler: Studien über die Verbindungen aus der Camphergruppe.

(Eingegangen am 6. März 1872; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Campholsäure:

Meine Untersuchungen über die Verbindungen aus der Camphergruppe *) fortsetzend, habe ich zunächst über die Campholsäure noch einige Beobachtungen gesammelt.

Was ihre Darstellung betrifft, so hat sich das zuerst von Malin **) beschriebene Verfahren, Kalium auf eine siedende Lösung von Campher in Steinöl wirken zu lassen, am besten bewährt, vorausgesetzt, dass ein Steinöl von mindestens 130° Siedepunkt angewendet wird. Ich erhielt im Durchschnitt 20—22 pCt. Camphersäure. Die Analyse der freien Säure und ihres Natronsalzes passen vollständig auf die schon bekannte Formel $C_{10}H_{18}O_2$. Die Mehrzahl der campholsauren Salze ist, wie ich fand, krystallinisch und am leichtesten durch doppelte Zersetzung darzustellen. Campholsäure-Aether konnte ich auf dem gewöhnlichen Wege, eine alkoholische Lösung der Säure mit Salzsäure zu behandeln, nicht erhalten. Bei der Oxydation mit Salpetersäure geht die Campholsäure zuerst in Camphersäure, weiterhin in Camphoronsäure über. Bei der Behandlung mit Brom und Wasser entsteht kein Substitutionsprodukt, sondern der Vorgang läuft auf einen Oxydationsprozess hinaus, bei welchem sich im ersten Stadium Campher-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 159. 281.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 145. 201.

säure, dann deren gebromtes Anhydrid und aus diesem zuletzt Oxy-camphersäureanhydrid bildet; also dasselbe Produkt, welches Wreden *) direct aus Camphersäure dargestellt hatte. Phosphorchlorid giebt mit Campholsäure in ganz normaler Weise die Verbindung $C_{10}H_{17}OCl$, ein mit Wasser zersetzbares Oel.

Als Produkt der trockenen Destillation von campholsaurem Kalk hatte Delalande **) ein Oel erhalten, welches er Campholon nannte und für welches er die Formel $C_{19}H_{34}O$ fand. Bei einer Wiederholung des Versuches ergab sich, dass die Dampfdichte (die Delalande nicht bestimmt hatte) zu dieser Formel nicht passt; dass sie vielmehr dem gleichfalls von Delalande zuerst beschriebenen Campholen C_9H_{16} , dem Produkt der Einwirkung wasserfreier Phosphorsäure auf Campholsäure) ziemlich genau entspricht, so dass es wahrscheinlich wurde, Delalande's Campholon sei im Wesentlichen nur dieser Kohlenwasserstoff, verunreinigt durch eine kleine Menge eines sauerstoffhaltigen Nebenproduktes, gewesen.

Bei der Rectification des Rohproduktes über Natrium fand ich denn auch wirklich die dem Campholen zukommenden Zahlen. — Zu den schon bekannten Eigenschaften der Campholsäure kann ich noch hinzufügen, dass sie in Wasser nicht ganz unbeträchtlich löslich ist, sich mit Wasserdämpfen verflüchtigen lässt und auf Wasser schwimmend, wenn man dieses erhitzt, allerdings bei 80° weich und butterartig wird (nach Delalande liegt bei 80° der wirkliche Schmelzpunkt), dass sie aber im Haarröhrchen aufgesaugt, erst bei 95° schmilzt.

Camphinsäure.

Für die Zersetzung des Camphers durch Aetzkali in alkoholischer Lösung giebt Berthelot ***) die Gleichung:



Diese Reaction wird meistens noch als eine fundamentale in Beziehung auf die Constitution des Camphers betrachtet; sie ist dieselbe, nach welcher viele aromatische Aldehyde in correspondirende Alkohole und Säuren umgesetzt werden. Gleichwohl war die Camphinsäure eigentlich noch nie rein dargestellt und näher untersucht worden. Ich habe mir im Wesentlichen das Verfahren Berthelots für die Gewinnung der Camphinsäure befolgend, diese Säure verschafft (sie ist ein zäher, harziger, saurer Syrup, der sich in Alkali löst, durch Säuren wieder gefällt wird und keine krystallisirbaren Salze giebt), und es war leicht

*) Diese Ber. 2. 552.

**) Journ. f. pr. Chem. 28. 892.

*** Ann Chim. Phys. 56. 94.

nachzuweisen, dass in ihr keine reine Verbindung vorliegt, sondern dass sie hauptsächlich aus Campholsäure, die mit Wasserdämpfen abgetrieben werden kann, und einem spröden Harz von schwachsauren Eigenschaften, wahrscheinlich einem Produkt der Condensation und Oxydation mehrerer Campher-moleküle, besteht. Das letztere giebt mit Kali geschmolzen reichlich Campherdämpfe ab, verhält sich im übrigen wie ein Terpenharz.*)

Eine wahre chemische Verbindung von der Formel $C_{10}H_{16}O_2$ ist bis jetzt nur in der Form des sogenannten Oxycampfers von Wheeler***) bekannt, der indessen keine sauren Eigenschaften zu haben scheint. Ich setze diese Revision der Untersuchungen über die hauptsächlichsten Campher-derivate fort und behalte dabei das Ziel im Auge schliesslich zu einer Synthese des Campfers selbst zu gelangen.

Wien, Laboratorium des Professors Hlasiwetz.

49. J. Habermann: Ueber die Dextronsäure.

(Eingegangen am 6. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die Säure, die ich mit diesem Namen bezeichne, entsteht nach demselben Verfahren aus dem Dextrin, nach welchem die Lactonsäure aus dem Milchzucker sich bildet, dadurch nämlich, dass man eine Dextrinlösung zunächst bromt und hierauf mit Silberoxyd behandelt, genau so wie Hlasiwetz und Barth (Ann. d. Ch. u. Phar. CXXII, 96) mitgeteilt haben.

Aus der zunächst erhaltenen verdünnten Lösung der Säure wird das Kalksalz dargestellt, welches bei angemessener Concentration ziemlich schnell in fast kreideweissen, lose verwachsenen, kleinkugligen Aggregaten feiner mikroskopischer Nadelchen anschiesst, die zuletzt die Flüssigkeit breiig erfüllen. Es hat sich ergeben, dass dieses Salz isomer ist mit dem Kalksalz der Gluconsäure $C^6H^{11}CaO^7$. Allein schon in der Leichtigkeit des Krystallisirens liegt ein Unterschied von diesem. Während der rohe gluconsaure Kalk meistens Tage, ja Wochen lang stehen kann ohne Krystalle anzusetzen, erscheinen diese beim dextronsauren Kalk immer schon nach einigen Stunden. Beim Umkrystallisiren erfüllen die Kryställchen des dextronsauren Kalkes die Flüssigkeit immer gleichmässig, während der gluconsaure Kalk Rinden bildet, die von den Gefässwänden sich losbiegend aus der Flüssigkeit herauswachsen.

*) Vergl. auch Barth Zeitschr. f. Chem. 1867. 508.

**) Ann. Pharm. 146. 88.

Wie bei den verwandten Säuren stellt man dann zuerst am Besten mit Bleiessig das Bleisalz und aus diesem mit Schwefelwasserstoff die freie Säure dar, die einen farblosen, nicht krystallisationsfähigen Syrup von rein saurem Geschmack bildet. Der dextronsaure Baryt gleicht dem gluconsauren zum verwechseln.

Genau so wie Gluconsäure giebt auch Dextronsäure eine Chlorcalciumverbindung des Aethers, die krystallisirt.

Sie giebt ferner zweibasische Salze, wenn man die Lösung der einbasischen in derselben Weise behandelt wie Hlasiwetz zuletzt von denen der Gluconsäure angegeben hat. (Annal. d. Ch. und Pharm. CLVIII. 253.)

Dass die Gluconsäure und die Dextronsäure nur isomer und nicht identisch sind, ergibt sich auch aus gewissen Abweichungen im Polarisationsvermögen, aus den Löslichkeitsverhältnissen und dem etwas verschiedenen Krystallwassergehalt ihrer Salze.

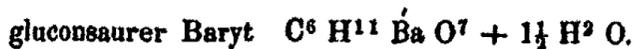
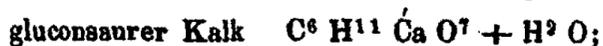
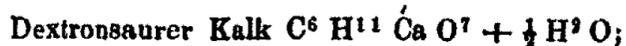
Ich fand, dass beide Säuren rechts drehend sind, dass aber im Molekulardrehungsvermögen die Dextronsäure von der Gluconsäure um $+ 5^{\circ}$ differirt.

Es bedarf ferner:

Dextronsaurer Kalk	bei 16° C.	34	Theile	Wasser,
gluconsaurer Kalk	" "	25	" "	" "
dextronsaurer Baryt	" 30°	$5\frac{1}{2}$	" "	" "
gluconsaurer Baryt	" "	6	" "	" "

zur Lösung.

Die Analyse hat für die genannten Salze ergeben:



Es überträgt sich demnach die Isomerie der Glucose und des Dextrins auch auf die correspondirenden Säuren, die Gluconsäure und die Dextronsäure.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

50. P. Weselsky: Ueber eine neue Säure aus der Aloë.

(Eingegangen am 6. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Bei der Darstellung von Orcin aus einer grössern Menge Aloë nach dem Verfahren von Hlasiwetz, habe ich gefunden, dass neben dem Orcin und der Paraoxybenzoesäure, den Hauptprodukten der Einwirkung des schmelzenden Kali's auf die Aloë, noch ein drittes Pro-

dukt, wenn auch in viel geringerer Menge als die beiden ersten entsteht. Es befindet sich in der Mutterlauge der Paraoxybenzoesäure, und stellt eine bisher unbekannte Säure dar, die in naher Beziehung zum Orcin steht, und schon wegen ihrer Isomerie mit einer Anzahl bekannter anderer Säuren ein gewisses Interesse bietet. Ueberdiess ist sie gut krystallinisch und zeichnet sich durch charakteristische Reactionen aus.

Ich beschreibe an anderem Orte ausführlicher das Verfahren ihrer Gewinnung, und beschränke mich hier auf eine kurze Mittheilung ihrer Eigenschaften und hauptsächlichsten Verhältnisse.

Sie bildet feine, spröde, der Gallussäure ähnliche Nadeln, ist in kaltem Wasser schwer löslich, leicht aber in siedendem, in Alcohol und Aether.

Das Produkt der trockenen Destillation ist das gleichfalls krystallinische Anhydrid.

Ihre durch die krystallisirten Salze des Kalks, Baryts und Kupfers controlirte Formel ist $C_9H_{10}O_3$.

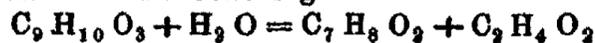
Erhitzt verbreitet sie einen cumarinähnlichen Geruch.

Ihre wässrige Lösung wird von Eisenchlorid nicht gefärbt. Macht man sie durch irgend eine Basis alkalisch, so färbt sie sich nach und nach kirschroth. Unterchlorigsaure Alkalien bewirken eine prächtig purpurrothe, durch einen Ueberschuss des Reagens verschwindende Färbung.

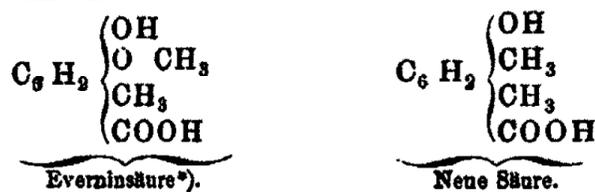
Sie wird nicht gefällt von neutralem essigsaurem Bleioxyd. Bleiessig gibt einen weissen Niederschlag, der an der Luft roth wird.

Sie reducirt beim Erwärmen eine Trommer'sche Kupferlösung.

Am meisten Aufschluss über die Natur dieser Säure giebt ihr Verhalten gegen schmelzendes Aetzkali; sie zersetzt sich dabei in Orcin und Essigsäure nach der Gleichung:



Dadurch wird es sehr wahrscheinlich, dass sie in der nächsten Beziehung zur Everninsäure steht, welche bekanntlich gleichfalls Orcin liefert, so dass man hätte



Es ist ferner leicht zu ersehen, dass die Säure auch isomer ist mit dem Monoacetylorcin. Ich schlage vor, sie zur Unterscheidung von den anderen zahlreichen Isomeren „Alorcinsäure“ zu nennen.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

*) Nach Schorlemmer, Lehrbuch 460.

51. Julius Thomsen: Das Phänomen der Affinität nach Multiplen gemeinschaftlicher Constanten.

(Eingegangen am 10. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Wiebelhaus.)

Meine Untersuchungen über die Affinität zwischen Stickstoff und Sauerstoff haben wiederholt meine Aufmerksamkeit auf das von mir schon seit vielen Jahren (cf. Pogg. Ann. 92) beobachtete Phänomen zurückgeführt, dass in vielen Fällen die Wärmeentwicklung der chemischen Prozesse als einfache Multipla gemeinschaftlicher Constanten hervortritt. Obgleich ich im Laufe meiner Untersuchungen oft dasselbe Phänomen beobachtete, schien es mir doch stets zu gewagt, ein solches Gesetz auszusprechen, so lange ich es nicht mit unzweideutigen Beispielen belegen konnte. Denn ein Gesetz der Affinität nach Multiplen gemeinschaftlicher Constanten wird, wenn es sich als begründet zeigt, von sehr grosser Bedeutung für die Entwicklung der Affinitätslehre oder der dynamischen Chemie werden können, während ein Irrthum in dieser Beziehung leicht eine falsche Richtung der Untersuchungen hervorrufen könnte.

Wenn ich für eine solche experimentielle Darlegung des Gesetzes die älteren thermochemischen Untersuchungen hätte benutzen können, wäre das zu benutzende Material schon ziemlich gross. Leider kann ich nach den vielen Irrthümern, die ich nach und nach in den älteren thermochemischen Bestimmungen nachgewiesen habe, diesen theilweise nur eine geringe Sicherheit beilegen, so dass ich fast nur auf meine eigenen Untersuchungen beschränkt bin; doch lassen sich einige ältere, von verschiedenen Beobachtern annähernd übereinstimmend gefundene Zahlenwerthe benutzen. Mit diesem Material werde ich nun das Phänomen der Wärmeentwicklung nach Multiplen gemeinschaftlicher Constanten durch mehrere Beispiele verschiedener Art darlegen.

1. Die Bildung der Oxyde des Schwefels aus ihren Bestandtheilen.

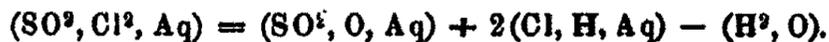
Schon vor mehreren Jahren habe ich die Wärmeentwicklung bei der Reaction des Chlors auf wässrige schweflige Säure bestimmt; sie beträgt für jedes Molekül Chlor 73906°. Ferner habe ich die durch Absorption der schwefligen Säure in Wasser entwickelte Wärme gemessen und für jedes Molekül schweflige Säure 7698° gefunden. Werden die von mir vor Kurzem (diese Ber. IV, 941) mitgetheilten Resultate meiner Untersuchung über die Affinität des Wasserstoffs zum Chlor und Sauerstoff hinzugefügt, dann haben wir (für O = 16)

$(\text{SO}^2 \text{ A q, Cl}^2)$	= 73906°
$(\text{SO}^2, \text{ A q})$	= 7698
(H, Cl, A q)	= 39315
$(\text{H}^2, \text{ O})$	= 68376.

Aus diesen Grössen lässt sich die Wärmemenge berechnen, welche die Bildung der in Wasser gelösten Schwefelsäure aus schwefliger Säure, Sauerstoff und Wasser begleitet. Es ist nämlich:



und ferner



Nach den oben mitgetheilten Zahlen wird dann

$$7698^\circ + 73906^\circ = (\text{SO}^2, \text{O}, \text{Aq}) + 78630^\circ - 68376^\circ$$

und man findet für die gesuchte Reaction

$$(\text{SO}^2, \text{O}, \text{Aq}) = 71350^\circ;$$

d. h. wenn gasförmige schweflige Säure, Sauerstoff und eine grosse Wassermenge auf einander reagieren und eine äusserst verdünnte Lösung von Schwefelsäure bilden, dann ist die den Process begleitende Wärmeentwicklung 71350° für jedes Molekül der schwefligen Säure.

In diesen Ber. III, 496 habe ich die Wärmeentwicklung bei der Lösung des Monohydrats der Schwefelsäure in Wasser bestimmt; die Versuche wurden bis 1600 Moleküle Wasser gegen 1 Molekül Schwefelsäure fortgesetzt, und die Wärmeentwicklung ist dann

$$(\text{SO}^4 \text{H}^2, \text{Aq}) = 17848^\circ.$$

Dass diese Zahl als ein Viertel der eben genannten zu betrachten sein wird, ist wohl zweifellos; denn es ist

$$(\text{SO}^2, \text{O}, \text{Aq}) = 71350^\circ = 4 \cdot 17837^\circ.$$

Um die Bildung der Schwefelsäure bis auf die Elemente zurückführen zu können, musste man die der Bildung der schwefligen Säure aus Schwefel und Sauerstoff kennen. Ich habe diese Grösse noch nicht bestimmt, weil sie einer später anzustellenden Reihe von Versuchen angehört; aber die Grösse ist schon nach älteren Versuchen wenigstens approximativ bekannt. Es fand Andrews, dass 1 Gramm Schwefel bei der Verbrennung 2307° entwickelt; Favre und Silbermann fanden später 2221°, und bekanntlich ist diese Zahl nicht mit dem Quecksilbercalorimeter bestimmt. Werden diese Zahlen mit der Atomzahl des Schwefels 32 multiplicirt, dann resultirt

$$(\text{S}, \text{O}^2) = \begin{cases} 73824^\circ & \text{Andrews} \\ 71072 & \text{Favre und Silbermann.} \end{cases}$$

Dass diese Zahlen, besonders die letzte derselben mit den oben genannten Zahlen in genauem Zusammenhaug stehen, ist nicht zu übersehen. Für die Affinität der wichtigsten Oxyde des Schwefels resultirt demnach

(S, O ²)	= 71072° = 4.17768° Favre u. Silbermann
(SO ² , O, Aq)	= 71350 = 4.17837 Thomsen
(SO ⁴ H ² , Aq)	= 17848 = 1.17848 Thomsen
(SO ² , O, H ² O)	= 53502 = 3.17834 Thomsen
(S, O ³ , H ² O)	= 124574 = 7.17796
(S, O ³ , Aq)	= 142422 = 8.17803

Es unterliegt nach diesen Daten wohl keinem Zweifel, dass die Grösse der in den besprochenen Processen befriedigten Affinitäten als Multipla einer gemeinschaftlichen Constante zu betrachten ist, nur dass die Constante etwa 17810° beträgt.

2. Die Bildung der Oxyde des Stickstoffs.

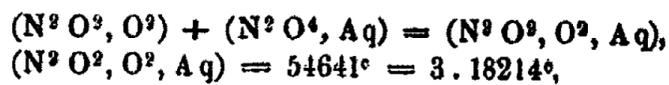
Die Bildung der salpetrigen Säure, der Untersalpetersäure und der Salpetersäure aus dem Stickoxyd wurde folgendermassen durchgeführt. Trockenem Stickoxyd und ebenfalls trockener Sauerstoff in angemessenem Verhältniss wurden in ein im Calorimeter sich befindendes Platingefäss geleitet, wo die Gase sich vereinigten, während die durch die Vereinigung entwickelte Wärme von dem das Gefäss umgebenden Wasser aufgenommen und gemessen wurde. Von dem ersten Calorimeter traten die gemischten und verbundenen Gase in ein zweites Calorimeter ein, wo sie durch Wasser gelöst und zersetzt wurden, und die diese Zersetzung begleitende Wärmeentwicklung gemessen wurde. Die Lösung der zersetzten Untersalpetersäure in Wasser wurde alsdann in einem dritten Versuche durch Chlor zu Salpetersäure oxydirt, und die dadurch entwickelte Wärme gemessen. In meinen regelmässig fortlaufenden Abhandlungen in den „Annalen der Physik und Chemie“ werde ich das ganze hierher gehörige Detail geben, beschränke mich aber hier zur Mittheilung der Hauptresultate.

Die Resultate meiner Untersuchung über die drei besprochenen Prozesse sind folgende:

(N ² O ² , O ²)	= 39136°
(N ² O ⁴ , Aq)	= 15505
(N ² O ⁴ Aq, Cl ²)	= 28554.

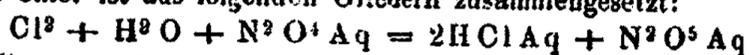
d. h. wenn Stickoxyd sich mit trockenem Sauerstoff zu Untersalpetersäure verbindet und diese Verbindung im gasförmigen Zustande erhalten wird, dann ist die Wärmeentwicklung für je 2 Moleküle oder 60 Gramm Stickoxyd 39136°; wird die gebildete Untersalpetersäure in Wasser geleitet, dann ist die Wärmeentwicklung 15505°, und wird endlich diese Lösung durch Chlor oxydirt, dann ist die Wärmeentwicklung 28554°.

In diesen Zahlen ist die oben gefundene Constante nicht unmittelbar zu erkennen. Addiren wir aber die beiden ersten Zahlen, dann erhalten wir, indem

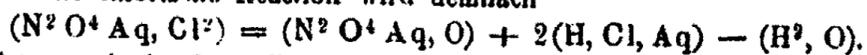


oder etwa das Dreifache der Constante. Da nun die Untersalpetersäure sich in einem anomalen Zustande befindet und der Dissociation unterworfen ist, liegt es nahe anzunehmen, dass die theilweise Zerlegung des Moleküls der Untersalpetersäure die Reaction $(\text{N}^2 \text{O}^2, \text{O}^2)$ um etwa 2700° erhöht, so dass die beobachtete Wärmeentwicklung nicht als ein Multiplum von 18200° hervortritt. Wenn aber die Untersalpetersäure in Wasser geleitet wird, wobei eine Zersetzung eintritt, die den anomalen Zustand wieder verschwinden macht, wird die Reaction um eben dieselbe Grösse vermindert, so dass die Summe der beiden Reactionen einen normalen Werth oder ein Multiplum von etwa 18200° giebt.

Die Reaction bei der Oxydation der gelösten Untersalpetersäure durch Chlor ist aus folgenden Gliedern zusammengesetzt:



und die calorische Reaction wird demnach



Setzen wir in diese Formel die von mir bestimmten Zahlenwerthe hinein, dann wird

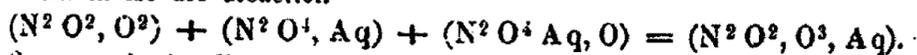
$$28554^\circ = (\text{N}^2 \text{O}^4 \text{Aq}, \text{O}) + 78630^\circ - 68376^\circ,$$

woraus dann resultirt

$$(\text{N}^2 \text{O}^4 \text{Aq}, \text{O}) = 18300^\circ,$$

d. h. die Oxydation der in Wasser gelösten Untersalpetersäure durch Sauerstoff zu Salpetersäure giebt eine Wärmeentwicklung, die eben die oft besprochene Constante ist.

Aus diesen Grössen resultirt nun ferner die Grösse der Wärmeentwicklung bei der Oxydation des Stickoxyds zu Salpetersäure; denn wird Stickoxyd durch Sauerstoff zu Untersalpetersäure oxydirt, diese in Wasser geleitet, und dann die gebildete Lösung durch Sauerstoff ferner oxydirt, dann resultirt Salpetersäure. In Formeln ist die Reaction



Setzen wir in diese Formeln die jetzt bekannten Werthe, dann erhalten wir

$$39136^\circ + 15505^\circ + 18300^\circ = (\text{N}^2 \text{O}^2, \text{O}^2, \text{Aq})$$

oder durch Addition

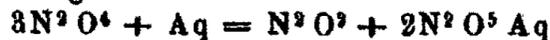
$$(\text{N}^2 \text{O}^2, \text{O}^2, \text{Aq}) = 72941^\circ = 4 \cdot 18235^\circ,$$

d. h. die Oxydation des Stickoxyds zu Salpetersäure als wässrige Lösung giebt eine Wärmeentwicklung, welche das Vierfache der Constante ist.

Wie man es aus dem eben Entwickelten erkennen wird, ist die für die Bildung der Salpetersäure gefundene Zahl bestimmt, ohne dass es nothwendig war, irgend eine Hypothese zu machen über die Art

der Zersetzung, welche die Untersalpetersäure erleidet, wenn sie in einer grossen Wassermenge gelöst wird, denn in den Formeln figurirt stets der Ausdruck $N^2 O^4 Aq$ für die entstandene Lösung. Es lässt sich nun beweisen, dass die Zersetzung der Untersalpetersäure durch einen grossen Ueberschuss von Wasser nicht Stickoxyd und Salpetersäure, wie oft angenommen wird, sondern salpetrige Säure und Salpetersäure giebt.

Wäre die Zersetzung die erstgenannte, dann müsste sie folgendermassen vor sich gehen



und dieser Zersetzung würde dann folgende calorische Reaction entsprechen, nämlich

$$3(N^2 O^4, Aq) = 2(N^2 O^4, O, Aq) - (N^2 O^2, O^2).$$

Nun ist ferner

$$(N^2 O^4, O, Aq) = (N^2 O^4, Aq) + (N^2 O^4 Aq, O)$$

und diese Gleichung mit der vorhergehenden combinirt, giebt folgende Endgleichung

$$(N^2 O^2, O^2) + (N^2 O^4, Aq) = 2(N^2 O^4 Aq, O).$$

Da aber nach den oben mitgetheilten directen Bestimmungen die Summe der beiden ersten Grössen 54641° ausmacht, während die rechte Seite der Gleichung nur 36600° enthält, ist die gedachte Relation unmöglich.

Man muss deshalb annehmen, dass die Untersalpetersäure sich unter diesen Umständen in salpetrige Säure und Salpetersäure nach folgender Gleichung umsetzt:



und es lässt sich dann die der Bildung der salpetrigen Säure entsprechende Wärmeentwicklung berechnen nach der Formel

$$2(N^2 O^4, Aq) = (N^2 O^2, O^2, Aq) + (N^2 O^2, O, Aq) - 2(N^2 O^2, O^2).$$

Setzen wir in diese Formel die jetzt bekannten Werthe, dann wird

$$2 \cdot 15505^\circ = 72941^\circ + (N^2 O^2, O, Aq) - 2 \cdot 39136^\circ,$$

woraus dann resultirt

$$(N^2 O^2, O, Aq) = 36341^\circ = 2 \cdot 18170^\circ,$$

d. h. die bei der Oxydation des Stickoxyds zu salpetriger Säure befriedigte Affinität entspricht ebenfalls einem Multiplum der oftgenannten Constante; sie ist das Doppelte derselben.

Es würde mir sehr interessant sein, die Affinität im Stickoxyd selbst kennen zu lernen, aber bis jetzt ist es mir nicht gelungen, diese Zahl mit Genauigkeit zu bestimmen, weil die Zersetzung von Stickoxyd in allen von mir bis jetzt untersuchten Reactionen nicht hinlänglich constant verläuft, um für calorimetrische Zwecke benutzt werden zu können. Berthelot hat versucht, diese Grösse aus der Verbrennungswärme des Schiesspulvers zu berechnen; das erreichte

Resultat ist aber ganz unzuverlässlich, theils weil die Berechnung sich auf viele ungenaue Bestimmungen stützt, und theils weil die gesuchte Grösse als Differenz zwischen sehr grossen Zahlen hervortritt, während die Grösse selbst wahrscheinlich nur einige Procente dieser Zahlen beträgt.

Die Affinität im Stickstoffoxydul ist früher von Favre und Silbermann zu -17448° bestimmt worden. Als ich die Verbrennungswärme von Wasserstoff und Kohlenoxyd im Sauerstoff bestimmt hatte, versuchte ich auch die Verbrennungswärme dieser Körper im Stickstoffoxydul unter Benutzung eben desselben Apparates zu bestimmen. Es wurde einerseits Kohlenoxyd im Stickstoffoxydul und andererseits Stickstoffoxydul im Wasserstoff verbrannt. Es bilden sich bei diesen Verbrennungen immer etwas rothe Dämpfe, selbst wenn man, wie im letzten Versuche, das Stickstoffoxydul in einer Atmosphäre von Wasserstoff verbrennt. Die Resultate können deshalb nicht die volle Genauigkeit der übrigen Bestimmungen erreichen. Ich fand nach der ersten Methode für jedes Molekül Stickstoffoxydul -18626° und nach der zweiten Methode -18007° , oder im Mittel

$$(N^2, O) = -18316^\circ.$$

Die Affinität ist hier bekanntlich negativ, aber der numerische Werth ist die oft erwähnte Constants.

Stellen wir jetzt die hier erreichten Resultate zusammen, dann erhalten wir folgenden interessanten Ueberblick:

$(N^2 O^2, O^2)$	$= 39136^\circ$	} abnormale Reactionen (siehe oben)
$(N^2 O^4, Aq)$	$= 15505$	
(N^2, O)	$= -18316 = -1.18316^\circ$	
$(N^2 O^4 Aq, O)$	$= +18300 = +1.18300$	
$(N^2 O^2, O, Aq)$	$= 36341 = 2.18170$	
$(N^2 O^2, O^2, Aq)$	$= 54641 = 3.18214$	
$(N^2 O^2, O^3, Aq)$	$= 72941 = 4.18235$	

Das Mittel des gemeinschaftlichen Factors ist demnach hier 18260° , während wir für die Oxyde des Schwefels 17820° gefunden haben; die Differenz beträgt etwa 2 Procent. Die drei letzten Zahlen zeigen, dass die Wärmeentwicklung mit der Sauerstoffmenge steigt, um 18300° für jedes Atom Sauerstoff.

3. Die Bildung der Oxyde des Mangans.

Wegen der vielen Oxyde, welche das Mangan bildet, würde eine vollständige thermochemische Untersuchung dieses Metalls ein sehr hohes Interesse darbieten. Leider ist eine solche Untersuchung mit bedeutenden Schwierigkeiten verknüpft, und es ist mir bis jetzt noch nicht gelungen, die Untersuchung vollständig durchzuführen. Soweit bin ich aber gekommen, dass ich sicher bin, dass diese Untersuchung zu einer fast gleich grossen Constante führen wird, und dass

auch hier die Wärmeentwicklung sich für jedes Atom Sauerstoff um den Werth der Constante ändert, aber in entgegengesetztem Sinne als bei den Stickstoffoxyden. Denn während bei den Stickstoffoxyden die Wärmemenge oder die Affinität mit jedem Atom Sauerstoff um die Grösse der Constante wächst, ist beim Mangan die Wärmemenge für jedes hinzukommende Atom Sauerstoff um die Constante kleiner.

Nach der von mir benutzten Schreibart (diese Ber. IV, 586) bezeichnet die Formel $\overline{\overline{\text{Mn}}}$ das Hydrat des Manganoxyduls, indem jeder Horizontalstrich ein Partikel Hydroxyl bezeichnet; es ist demnach $\overline{\overline{\text{Mn}}}$ gleich MnO^2H^2 oder $\text{MnO}.\text{H}^2\text{O}$. Bezeichnen wir nun mit α die calorische Constante, die etwa 18000° beträgt, dann wird das Verhältniss sich beim Mangan folgendermassen herausstellen:

$$\begin{aligned} (2\overline{\overline{\text{Mn}}}, \text{O}^2) &= 2\alpha \\ (2\overline{\overline{\text{Mn}}}, \text{O}^4, \Delta q) &= 0 \\ (2\overline{\overline{\text{Mn}}}, \text{O}^6, \text{Aq}) &= -\alpha, \end{aligned}$$

so dass demnach die Oxydation des Manganoxydulhydrats zu Manganhyperoxydhydrat von einer Wärmeentwicklung begleitet ist, wogegen die Bildung der Mangansäure ohne Wärmeentwicklung geschieht, und die Bildung der Uebermangansäure von einer Wärmeabsorption begleitet ist.

Wenn ich meine Untersuchung über das Mangan geschlossen haben werde, komme ich auf dieses Verhalten wieder zurück.

4. Die Bildung der Sulfate aus ihren Bestandtheilen.

Ueber die Oxydation der Metalle liegen mehrere ältere Bestimmungen vor. Obgleich diese wohl nicht auf grosse Genauigkeit Anspruch machen können, werde ich sie doch benutzen, weil die Resultate verschiedener Forscher einigermaassen gut übereinstimmen. Wenn ich später meine Untersuchungen auf dieses Feld ausgedehnt habe, werde ich wieder hierauf zurückkommen.

Für die Oxydation des Kupfers haben wir

$$\begin{aligned} (\text{Cu}, \text{O}) &= 38304^\circ \text{ Andrews} \\ & \quad 36528 \text{ Dulong} \\ & \quad \hline & 37416^\circ = 2.18708^\circ. \end{aligned}$$

Nach meinen Bestimmungen ist die Neutralisationswärme des Kupferoxyds (l. c.)

$$(\text{CuO}, \text{SO}^3 \text{Aq}) = 18800^\circ \text{ Thomsen}$$

und es folgt dann

$$(\text{Cu}, \text{O}, \text{SO}^3 \text{Aq}) = 56216^\circ = 3.18705^\circ.$$

Die Bildung von Eisensulfat aus Kupfersulfat und Eisen giebt folgende Wärmeentwicklung

$$(\text{Fe, O, SO}^3 \text{ Aq}) - (\text{Cu, O, SO}^3 \text{ Aq}) = 37820^\circ \text{ Favre u. Silberm.}$$

$$37470 \text{ Andrews}$$

$$\underline{37645^\circ} = 2.18822^\circ$$

$$(\text{Cu, O, SO}^3 \text{ Aq}) = 56216 = 3.18705$$

$$(\text{Fe, O, SO}^3 \text{ Aq}) = 93861^\circ = 5.18772^\circ.$$

Für die Oxydation des Bleis habe ich schon seit vielen Jahren (Pogg. Ann. 92, 37) den Werth 54336° gefunden, was mit Folgendem recht gut übereinstimmt.

$$(\text{Pb, O}) = 54336^\circ \text{ Thomsen}$$

$$53010 \text{ Wood}$$

$$55340 \text{ Favre u. Silbermann}$$

$$\underline{54229^\circ}$$

Da nun nach meinen Bestimmungen (Pogg. Ann. 163, 531) die Neutralisationswärme des Bleioxyds auf Salpetersäure bezogen 17770° und da die Differenz der Neutralisationswärme der Schwefelsäure und Salpetersäure 3530° beträgt (l. c. pag. 387), würde die Neutralisationswärme des Bleioxyds auf Schwefelsäure bezogen 21300° sein, wenn das Bleisulfat in der Lösung verbliebe, und diese Supposition ist für die Vergleichung nothwendig. Es ist demnach

$$(\text{Pb, O}) = 54229^\circ$$

$$*(\text{Pb O, SO}^3 \text{ Aq}) = 21300$$

$$*(\text{Pb, O, SO}^3 \text{ Aq}) = \underline{75529^\circ} = 4.18882^\circ.$$

Der Stern vor den beiden letzten Formeln bezeichnet meiner Schreibart zufolge, dass die Reaction unter anomalen, d. h. von den gewöhnlichen abweichenden Verhältnissen gedacht ist, hier ohne Präcipitation des Bleisulfats.

Für die Oxydationswärme des Cadmiums liegt nur eine Bestimmung vor:

$$(\text{Cd, O, H}^2 \text{ O}) = 30462^\circ \text{ Ditte}$$

$$(\text{Cd, SO}^3 \text{ Aq}) = 23820 \text{ Thomsen}$$

$$(\text{Cd, O, SO}^3 \text{ Aq}) = \underline{54282} = 3.18094^\circ.$$

Die Oxydationswärme des Zinks ist von mehreren Forschern bestimmt; die Werthe sind die folgenden:

$$(\text{Zn, O}) = 84660^\circ \text{ Hess}$$

$$85860 \text{ Andrews}$$

$$84800 \text{ Dulong}$$

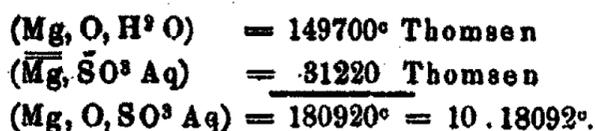
$$84900 \text{ Favre u. Silbermann}$$

$$(\text{Zn, O}) = \underline{85950^\circ}$$

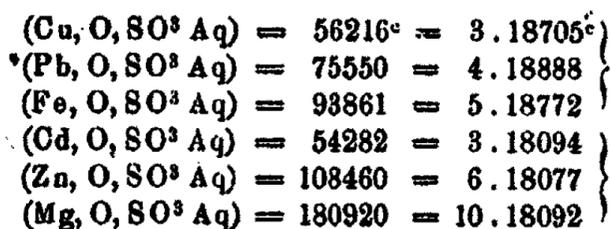
$$(\text{Zn, SO}^3 \text{ Aq}) = 23410 \text{ Thomsen}$$

$$(\text{Zn, O, SO}^3 \text{ Aq}) = \underline{108460^\circ} = 6.18077^\circ.$$

Die Oxydationswärme des Magnesiums habe ich zu 149700° für das Hydrat bestimmt; Ditte fand als Maximum für das wasserfreie Oxyd 148600°. Es ist demnach



Das Resultat des letzten Abschnittes ist demnach Folgendes: Wenn ein Metall, Sauerstoff und Schwefelsäure in stark verdünnter Lösung so auf einander reagiren, dass eine wässrige Lösung eines Sulfats entsteht, dann ist die Wärmeentwicklung d. h. die Grösse der befriedigten Affinitäten, durch folgende Zahlen auszudrücken:



Das Gesetz der Affinität nach Multiplen gemeinschaftlicher Constanten ist hier so deutlich ausgesprochen, dass es wohl keinen Zweifel zurücklässt. Kleine Correctionen in diesen Zahlen werden wohl später eingeführt werden, weil mehrere dieser auf ältere Beobachtungen fussen, aber wesentliche Aenderungen werden sicher nicht auftreten. Interessant ist es übrigens zu bemerken, dass während Kupfer, Blei und Eisen dieselbe Constante, im Mittel 18790° , zeigen, die Constante für die Gruppe Cadmium, Zink und Magnesium ebenfalls gleich gross, aber kleiner, im Mittel 18090° ist. Dass die Metalle sich auf diese Art in zwei Gruppen trennen, kann nicht befremden und mag zumal ein fernerer Beweis dafür sein, dass die drei letztgenannten Metalle eine bestimmte chemische Gruppe bilden. Uebrigens ist die Abweichung in der Grösse der Constanten nur 4 Procent, und es ist bekannt, dass alle unsere physikalisch-chemischen sogenannten Constanten einer Variation unterliegen, die aber oft die hier besprochene Differenz weit übersteigt, wie wir es z. B. in dem Dulong-Petit'schen Gesetze über die Constanz der Molekularwärme finden, wo die Abweichungen selbst über 10 Procent in der Reihe der Metalle betragen.

Wollte man die Bildung der Sulphate bis auf die Elemente selbst zurückführen, und nicht $\text{SO}^3\text{ Aq}$ als den einen Bestandtheil der Formeln beibehalten, dann müsste man zu den genannten Zahlen den Werth (siehe oben)



hinzufügen. Alsdann resultirt:

(Cu, S, O ⁴ , Aq)	= 198688°	= 11.18058°
* (Pb, S, O ⁴ , Aq)	= 217951	= 12.18163
(Fe, S, O ⁴ , Aq)	= 236283	= 13.18176
(Cd, S, O ⁴ , Aq)	= 196704	= 11.17882
(Zn, S, O ⁴ , Aq)	= 250882	= 14.17920
(Mg, S, O ⁴ , Aq)	= 323342	= 18.17963.

Obgleich in dieser Zusammenstellung die Grösse der Constante nur um etwa $1\frac{1}{2}$ Procent variirt, lege ich doch ein grösseres Gewicht auf die Reaction (R, O, SO³ Aq), weil für diese das Wärmephänomen selbst kleiner ist und das Phänomen der Multiplen desshalb schärfer hervortritt, indem die Coëfficienten kleiner werden.

5. Rückblick und Schlussbemerkungen.

In Vorhergehendem habe ich durch einige Beispiele den Satz begründen wollen, dass die Grösse der Affinität oder die Wärmeentwicklung der chemischen Processe als Multipla gemeinschaftlicher Constanten auftritt. Ob überhaupt mehr als eine solche Constante existirt, lässt sich nicht *a priori* beantworten, aber dass die in dem Entwickelten gefundenen Constanten als identisch zu betrachten sind, unterliegt wohl keinem Zweifel.

Es ist ferner einleuchtend, dass die Grösse der Constante sich von selbst darbietet; es bedarf nur eines Blicks auf die Zahlen, und es zeigt sich, dass die kleinsten der untersuchten Affinitäten eben die gesuchte Constante ist, indem alle übrigen Multipla derselben werden. Als die kleinsten Werthe haben wir

(N ² O ⁴ Aq, O)	= 18300°
(SO ⁴ H ² , Aq)	= 17848
(N ² , O)	= - 18316

und die um 18000° herum liegende Zahl ist ja eben die oft besprochene Constante; d. h. wenn Stickstoffoxydul sich in Stickstoff und Sauerstoff zersetzt, wenn wässrige Untersalpetersäure sich mit Sauerstoff zu Salpetersäure verbindet und wenn Schwefelsäurehydrat auf eine grosse Wassermenge reagirt, dann ist in allen drei Fällen die Wärmeentwicklung annähernd gleich gross, und bei den übrigen hier besprochenen Processen tritt eine Wärmeentwicklung hervor, die ein Multiplum der eben genannten Grösse ausmacht.

Man darf aber nicht hieraus schliessen, dass jede chemische Wärmeentwicklung ein Multiplum der genannten Constante sein wird. Es ist wahrscheinlich nothwendig, dass die Körper vor und nach dem Prozesse sich in einem vergleichbaren Zustande befinden; aber welche Bedingungen erfüllt sein müssen, lässt sich kaum *a priori* bestimmen. Es ist aber auch möglich, dass mehrere Constanten gleichzeitig einen Einfluss ausüben, aber über solche Fälle wird erst die Zukunft Aufschluss geben können.

Für theoretische Speculationen über die Art der Molekularkräfte scheinen die hier besprochenen Phänomene ein weites Feld zu öffnen; denn bestätigt es sich in grösserer Ausdehnung, was ich nicht bezweifle, dass die Wärmeentwicklung der chemischen Prozesse oder die Arbeitsmenge, welche denselben entspricht, oder was dasselbe ist, dass die Grösse der befriedigten Affinitäten, wenn verschiedene Körper analoge Verbindungen bilden, wie ich es im Abschnitt über die Sulfate nachgewiesen habe, sich als Multipla gemeinschaftlicher Constanten herausstellt, dann scheint dieses auf einen Zustand der Atome und Moleküle zu deuten, bezüglich dessen man bis jetzt ohne Kenntniss gewesen ist; und wenn es sich in grösserer Ausdehnung gewährt, was ich bei den Stickstoff- und Manganverbindungen nachgewiesen habe, dass die Grösse der befriedigten Affinitäten sich für jedes Sauerstoffatom um eine Constante ändert, und zwar nach der Art des Radicals in positiver oder negativer Richtung, dann liegt in diesem Phänomen eine Andeutung bezüglich der Art der Molekularkräfte, die an die electrochemische Theorie erinnert.

Wie dem auch sei, es unterliegt keinem Zweifel, dass das hier angedeutete Phänomen der Affinität nach Multiplen gemeinschaftlicher Constanten einen hohen Grad von Beachtung verdient; denn ich zweifle nicht daran, dass auf Grundlage dieses Phänomens sich später eine auf den Molekularzustand der Körper begründete Dynamik der chemischen Erscheinungen entwickeln wird. Bedenken wir, welchen Einfluss auf die Entwicklung der Chemie die im Anfange dieses Jahrhunderts von Dalton und Wollaston nachgewiesenen Multiplen in der Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe und der oxalsäuren Salze ausgeübt haben, indem sie zur allgemeinen Begründung der Atomtheorie Anlass gegeben haben, wird man wohl nicht läugnen können, dass durch eine Verallgemeinerung des oben besprochenen Phänomens ein neues und weites Feld für die Entwicklung der Chemie sich eröffnen würde.

Dass dieses Phänomen mir schon seit vielen Jahren bekannt gewesen ist, geht aus meinen früher veröffentlichten Arbeiten hervor. Im Jahre 1854 (Pogg. Ann. Vol. 92, S. 44) schrieb ich gelegentlich meiner Entwicklung eines Grundgesetzes der Affinitätserscheinungen Folgendes:

„Es verdient beachtet zu werden, dass die Werthe von $(R, O, S A_4)$ als Multipla einer und derselben Grösse auftreten; es ist nämlich

für Zn . . .	$(R, O, S A_4)$	=	6 . 1145°
- Fe	-	=	5 . 1129
- Pb	-	=	4 . 1129
- Cu	-	=	3 . 1120
- Ag	-	=	1 . 1126.

„Die nämliche Grösse tritt als Grundzahl hervor in den thermodynamischen Aequivalenten der Metalle, worauf ich später einmal zurückkommen werde.“

Nun sind hier die Zahlen für $O = 1$ bestimmt; für $O = 16$ wird aber die Constante im Mittel $16.1130^\circ = 18080^\circ$, eben dieselbe Grösse, die wir hier oft besprochen haben. Die Mehrzahl meiner Zeitgenossen, die sich mit thermochemischen Problemen beschäftigt haben, scheinen mit meinen in den Jahren 1853—54 in Poggen-dorff's Annalen Bd. 88, 90, 91 und 92 publicirten Arbeiten unbekannt zu sein, und es erklärt sich dadurch, theils dass mehrere dort von mir entwickelte Sätze in den späteren Arbeiten von HH. Sainte Claire Deville, Berthelot und Anderen als neue Sätze aufgestellt worden sind, theils dass das Phänomen der Multiplen in den Wärmeerscheinungen der chemischen Prozesse bis jetzt ohne Beachtung geblieben ist. Hoffentlich wird dieses sich in der Zukunft ändern.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, Februar 1872.

52. Julius Thomsen: Die völlige Ungültigkeit der von Berthelot in den Abhandlungen: *Sur la chaleur de formation des azotates, sur la chaleur de formation des composés oxygénés de l'azote, u. s. w* berechneten Zahlenwerthe.

Hr. Berthelot, dem die Ehre gebührt, der erste von den französischen Chemikern zu sein, der sich vom Gebrauche des Quecksilbercalorimeters hat emancipiren können und sich der von mir seit vielen Jahren benutzten calorimetrischen Methode angeschlossen hat, ist leider, theilweise durch Benutzung einiger älteren, mit dem Quecksilbercalorimeter gemachten, ungenauen Bestimmungen, in eine Reihe von Irrthümern gerathen, wodurch die wissenschaftlichen Zeitschriften mit einer Unzahl von unrichtigen und völlig unbrauchbaren Zahlenwerthen belästigt worden sind.

Hr. Berthelot hat sich die Aufgabe gestellt die Wärmephänomene bei der Bildung der Salpetersäure aus ihren Bestandtheilen zu bestimmen, um die erreichten Resultate auf die Bildung der Nitrate und nitrirten Körper u. s. w. anzuwenden. Anstatt aber Versuche über diese Wärmeerscheinungen anzustellen, benutzt Er einige ältere von Favre und Silbermann mit dem Quecksilbercalorimeter gemachte Bestimmungen, ohne darauf zu achten, dass eben diese Bestimmungen, abgesehen von der Anwendung des Quecksilbercalorimeters, wegen der Natur der Prozesse selbst nur ein sehr geringes Zutrauen verdienen können; und ferner, wo die experimentale Bestimmung fehlt, bestimmt Hr. Berthelot den Werth durch eine Hypothese anstatt durch einen directen Versuch.

In der ersten Abhandlung „*Sur la chaleur de formation des azotates*“ (Ann. ch. et phys. (4) 22, 65) sucht Hr. Berthelot die Wärmeförmung bei der Bildung des Stickoxyds aus der von Bunsen und Schischkoff bestimmten Verbrennungswärme einer bestimmten Sorte von Schiesspulver zu berechnen.

Wäre nun die Verbrennung des Pulvers ein einfacher Prozess, und wäre ferner nicht allein die Verbrennungswärme des Pulvers, sondern auch die Bildungswärme seiner Bestandtheile und diejenige der Verbrennungsprodukte bis auf eine Ausnahme, *in casu* die des Stickoxyds, genau bekannt, dann wäre weiter nichts gegen die von Hrn. Berthelot angewandte Methode zu sagen, denn es liesse sich dann die unbekante Bildungswärme des fraglichen Körpers (des Stickoxyds) genau berechnen.

Nun ist aber die Verbrennung des Pulvers ein sehr complicirter Process, und die Bildungswärme der Bestandtheile und der Verbrennungsprodukte ist theilweise nur mit geringer Approximation bestimmt, so dass sämtliche Beobachtungsfehler auf die zu berechnende Grösse influiren, wodurch der erhaltene Werth für die Bildungswärme des Stickoxyds ganz trügerisch wird.

Bezeichnen wir mit y die Bildungswärme des Stickoxyds, oder in meinen Formeln und nach Atomzahlen ($O = 16$) $y = (N, O)$, dann resultirt nach Berthelot diese Grösse aus der folgenden Gleichung (l. c. p. 75.)

$$169000^\circ + 0,037 y = 61500^\circ + 102400^\circ + 0,781 y$$

oder was dasselbe wird

$$169000^\circ - 163900^\circ = 0,744 y.$$

Es soll hier y berechnet werden aus der Differenz zweier Zahlen, die nur um 3 Procent von einander differiren, und ein Fehler von nur 3 Procent in den alten Bestimmungen, worauf diese Zahlen fussen, würde den Werth von y entweder verdoppeln oder auf Null reduciren.

Es ist unbegreiflich, dass diese äusserst bedenkliche Schwäche der Methode Herrn Berthelot entgangen sein kann, und doch benutzt Er die so gefundene Grösse zur Berechnung einer sehr grossen Menge von Zahlenwerthen, die aber alle als völlig ungültig verworfen werden müssen, wenn der Werth von y falsch bestimmt worden ist, und dieses ist leider der Fall. Ich werde zeigen, dass in dieser Grösse, die Berthelot als 6900° annimmt, ein Fehler von etwa 16000° enthalten ist

Ich werde nur eine der vielen von Berthelot benutzten älteren Werthe besprechen um zu zeigen, dass sein Resultat durchaus falsch ist. Die Bildungswärme des Salpeters berechnet Berthelot (l. c. p. 72) aus der v. Favre mit dem Quecksilbercalorimeter bestimmten Reaction ($O = 16$)

$$\frac{1}{2}(\text{N}^2 \text{O}^2, \text{O}^2, \text{Aq}) = 20700^\circ.$$

Dieser Reaction entspricht aber nach meinen vor kurzem mitgetheilten Untersuchungen über die Stickstoffoxyde

$$\frac{1}{2}(\text{N}^2 \text{O}^2, \text{O}^2, \text{Aq}) = 36470^\circ;$$

oder mit anderen Worten diese Grösse ist von Berthelot um 15770° zu gering angenommen. Nun ist es aber der Fall, obgleich es durch die sehr voluminöse und wenig überschauliche Methode des Verfassers etwas verhüllt wird, dass der Werth von (N, O) sich gerade um die halbe Grösse ändern muss als der Werth von $\frac{1}{2}(\text{N}^2 \text{O}^2, \text{O}^2, \text{Aq})$ und zwar in entgegengesetzter Richtung. Es ist demnach

$$(\text{N}, \text{O}) = + 6900^\circ \text{ Berthelot.}$$

— 8870° corrigirt wegen eines Fehlers.

Während Hr. Berthelot den Werth um etwa 7000° positiv annimmt, führt die Berechnung nach Corrigiren des einen Fehlers auf etwa 9000° negativ.

Und diese Zahl bildet die Grundlage aller Zahlen, die diese und die späteren Abhandlungen über Nitrate und nitrirte Verbindungen enthalten!

Dies ist aber nur ein Fehler; wir kommen jetzt zu den übrigen ebenso grossartigen Irrthümern in der Abhandlung „*Sur la chaleur de formation des composés oxygénés de l'azote.*“ (l. c. p. 97). Es figurirt selbstverständlich hier wieder der eben genannte falsche Werth für (N, O); gehen wir aber weiter, dann kommen wir pg. 98 zur salpetrigen Säure. Als Grundlage für die Berechnungen über die Bildung dieser Säure dient die ebenfalls von Favre mit dem Quecksilbercalorimeter gemachte Bestimmung

$$\frac{1}{2}(\text{N}^2 \text{O}^2, \text{O}, \text{Aq}) = - 6600^\circ (\text{Favre}).$$

Nach meinen vor kurzem mitgetheilten Bestimmungen ist aber

$$\frac{1}{2}(\text{N}^2 \text{O}^2, \text{O}, \text{Aq}) = + 18170^\circ (\text{Thomsen}).$$

Hier haben wir dann wieder einen Fehler, der gar 24770° pro Aequivalent der salpetrigen Säure beträgt. Dass alle die von Berthelot auf Grundlage der erstgenannten Zahl berechneten Werthe völlig ungültig sind, bedarf wohl keiner Worte zur Erläuterung.

Gehen wir nun weiter fort, treffen wir pg. 101 die Untersalpetersäure. Ueber die Bildung der Untersalpetersäure aus Stickoxyd und Sauerstoff lagen keine thermochemische Bestimmungen vor. Was wäre nun natürlicher und einer ernsten Untersuchung mehr angemessen gewesen, als dass Hr. Berthelot selbst durch den nicht sehr schwierigen Versuch die Bestimmung der Wärmeentwicklung bei der Bildung der Untersalpetersäure aus Stickoxyd und Sauerstoff hätte ausgeführt. Nein, Hr. Berthelot hilft sich aus der Verlegenheit auf eine bequeme Weise. „*On sait, en effet, que l'ignition d'un mélange gazeux ne commence à être visible que si la température atteint 500 à 600 de-*

grés. D'autre part la chaleur spécifique du gaz hypoazotique $\text{NO}^+ = 4 \text{ vol.} = 46 \text{ Grm.}$, doit être inférieure ou tout au plus égale à la somme de celle de ses éléments, soit 10, 4. Il résulte de ces deux indications que la chaleur dégagée dans la réaction ne doit pas atteindre 5000 Calories. Posons N pour la chaleur dégagée dans cette combinaison:



on aura

$$N > 0 \\ N < 5000$$

Hr. Berthelot nimmt deshalb den Werth 3000° als den wahrscheinlichen an. Nun ist aber nach meinen directen Bestimmungen der Werth 19568° und es demnach

$$(\text{NO}, \text{O}) = \begin{cases} 3000^\circ & \text{Berthelot, Berechnung.} \\ 19568 & \text{Thomsen, Versuch.} \end{cases}$$

Hier ist dann der dritte Hauptfehler, indem Berthelot für jedes Aequivalent 19568° zu wenig rechnet, und es ist wohl zu beachten, dass Hr. Berthelot sich hier nicht auf ältere ungenaue Versuche stützt, auch selbst keinen Versuch zur Messung der gesuchten Grösse anstellt, nein, Hr. Berthelot verlässt hier ganz die Methode der exacten Wissenschaften, indem er eine Hypothese an die Stelle des Versuches stellt.

Fassen wir nun die drei Kardinalfehler der Berthelot'schen Abhandlungen zusammen indem wie vorher $\text{O} = 16$:

	Berthelot.	
(N, O)	$+ 6900^\circ$	$- 8870^\circ$ corrigirt
$\frac{1}{2}(\text{N}^2 \text{O}^2, \text{O}, \text{Ag})$	$- 6600$	$+ 18170$
(N, O)	$+ 3000$	$+ 19568$
		} Thomsen

Mit solchen fehlerhaften Zahlen rechnet nun Hr. Berthelot weiter, indem Er sich mit Hypothesen hilft, wo die Versuche fehlen und gelangt pg. 106 zu einem Endresultat, welches die Bildungswärme der 5 Stickstoffoxyde im wasserfreien gasförmigen Zustande gedacht enthält. Diese Zahlen sind erstens ganz hypothetisch und zweitens von den vorstehenden enormen Fehlern so stark influit, dass nicht einmal die Art der Affinität, ob positiv oder negativ correct ist.

Es schreibt dann pg. 106 Berthelot: „Je ne dois pas dissimuler que ces chiffres réclament de nouvelles expériences avant d'être admis comme définitifs. Cependant, j'ai cru devoir les présenter, parce qu'ils possèdent une valeur approchée (!) et que les réactions qu'ils expriment jouent un rôle très-important dans les études de philosophie chimique.“ Dass

die dann folgenden allgemeinen Betrachtungen ebenso falsch sind wie die Zahlen, auf welche sie sich stützen, bedarf wohl keiner Worte zur Erläuterung.

Lassen wir aber allen Schwindel von der Wissenschaft fern. Lasset uns ernst und genau arbeiten, besonders in einer so exacten Wissenschaft wie die Thermochemie, wo die Wahrheit nur aus den Zahlen entspringen kann. Es lässt sich nicht vermeiden, dass dann und wann ungenaue Zahlen in die Wissenschaft sich hineindrängen, wenn sie aber doch das Resultat des ernsthaften Arbeitens im Laboratorium sind, muss man die Irrthümer entschuldigen; ganz verwerflich ist es aber durch ein kritikloses Arbeiten am Schreibtisch die Wissenschaft mit falschen Zahlenwerthen zu überfüllen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, März 1872.

53. L. Schinnerer und T. Morawski: Ueber die Einwirkung schmelzender Aetzkalkalien auf Braunkohlen.

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Da es einerseits bekannt ist dass durch die Einwirkung von schmelzenden Alkalien auf Cellulose Oxalsäure entsteht und andererseits Millon gezeigt hat, dass durch die Einwirkung von schmelzendem Kali oder Natron auf Holzkohle Humussubstanzen gebildet werden, so schien es uns nicht uninteressant zu sein, die Produkte näher kennen zu lernen, welche durch den Einfluss derselben Agentien auf Braunkohle entstehen.

Zu diesem Behufe wurden zuerst grössere Quantitäten von Traunthaler Kohle (200 Grm.) mit Aetznatron (600 Grm.) so lange geschmolzen, bis die Wasserstoffentwicklung aufhörte, die braune Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt, die filtrirte Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Aether ausgeschüttelt und der Aether abdestillirt. Im Kolben blieb eine braune Masse zurück, aus der nur auf sehr grossen Umwegen Krystalle erhalten werden konnten. Wir suchten daher einen näheren, minder umständlichen Weg und fanden ihn in der Destillation der braunen Masse. Dabei erhielten wir ein weisses krystallisirtes Sublimat und ein gelbes Oel. Das krystallisirte Sublimat wurde nun auf seine Reactionen geprüft und zeigte hierbei mit Eisenchlorid und Sodalösung die charakteristische Reaction des Brenzcatechins.

Die Elementaranalyse dieses Produktes ergab folgende Zahlen, welche mit den für das Brenzcatechin berechneten sehr nahe übereinstimmen:

Theorie:	Versuch:	
	I.	II.
C = 65.45	65.50	65.38
H = 5.45	5.85	5.7%

Die ursprüngliche braune Masse zeigte ebenfalls deutlich die Reactionen des Brenzcatechins, ein sicherer Beweis, dass es als solches schon in der geschmolzenen Masse vorhanden war und sich nicht erst bei der Destillation bildete.

Um zu erfahren, aus welchem Theile der Kohle die Bildung des Brenzcatechins vor sich gehe, wurde Braunkohle mit Aether vollständig extrahirt und der unlösliche Theil auf die oben beschriebene Art mit Aetznatron behandelt, in der Schmelze konnte jetzt der Nachweis des Brenzcatechins nicht geliefert werden. Die Bildung des Brenzcatechins kommt daher dem bituminösen und im Aether löslichen Theile zu, was übrigens auch durch einen directen Versuch bewiesen wurde.

Es wurden nun eine Reihe von Kohlen auf dieselbe Art behandelt und nur bei Einwirkung der schmelzenden Alkalien auf junge Kohlen, welche noch deutlich Holzstructur zeigten, wie die Karbitzer Kohle und die Traunthaler Kohle, die Bildung von Brenzcatechin beobachtet.

Auf Steinkohlen reagirten die schmelzenden Alkalien gar nicht ein und bei Anwendung von Steierdorfer, Fünfkirchner, Grünbacher, Kirchberger Kohle und Kohle von Annathal wurde zwar eine Einwirkung, nicht aber die Bildung von Brenzcatechin beobachtet.

Laboratorium des Prof. Dr. A. Bauer.

Wien, am 1. März 1872.

54. L. Henry: Untersuchungen über die Glycerinderivate.

(Eingegangen am 11. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Vorläufige Mittheilung.

IV. Ueber die Glycid-Verbindungen.

Seit einiger Zeit schon habe ich Untersuchungen über die Derivate $(C_3H_4)X_2$, welche die dreisäurigen Glycerinäther, entsprechend den Wasserstoffsäuren der Halogene $(C_3H_5)X_3$, bei der Einwirkung von kaustischen Alkalien durch Wegnahme der Elemente eines Moleküls der Säure HX geben, angestellt. Diese Verbindungen $(C_3H_4)X_2$ sind dieselben, welche Hr. Berthelot mit dem Namen Epidichlorhydrin $(C_3H_4)Cl_2$ und Epidibromhydrin $(C_3H_4)Br_2$ etc. be-

zeichnet hat und welche die einfachsalzsauren und zweifachbromwasserstoffsäuren Glycide des Hrn. Reboul^{*)} ausmachen.

Diesen interessanten Körpern fehlt noch trotz der so bemerkenswerthen Arbeiten, die über sie zuerst vornehmlich von Reboul^{**)} und später von den HH. Pfeffer und Fittig^{***)} und andern unternommen sind, ein in der chemischen Klassifikation geeigneter Platz.

In Anbetracht der Ausdehnung, die ich meinen Untersuchungen geben muss und der Zeit, während welcher dieselben mich in Anspruch nehmen werden, bevor sie vollständig ausgeführt, einer definitiven Veröffentlichung übergeben werden können, halte ich es, um mir den Vortheil und die Möglichkeit zu wahren ungestört in der Fortsetzung vorzuschreiten, für angemessen, heute, wo die Glycerinderivate der Gegenstand der Erforschung so vieler Chemiker sind, in dieser vorläufigen Notiz die Richtung und den Zweck und wozu ich schon gelangt bin, anzugeben.

Die zweisäurigen Glycide des Hrn. Reboul sind nichts anderes als gechlorte oder gebromte Substitutionsprodukte der entsprechenden Allyläther.

Epidichlorhydrin
Zweifachchlorwasserstoffsäures Glycid $(C_3 H_4) Cl_2 = (C_3 H_4 Cl) Cl$
Chlorür des Monochlorallyl.

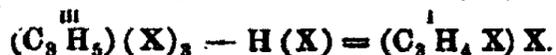
Epidibromhydrin
Zweifachbromwasserstoffsäures Glycid $(C_3 H_4) Br_2 = (C_3 H_4 Br) Br$
Bromür des Monobromallyl.

Epiclchlorobromhydrin
Chlorbromwasserstoffsäures Glycid $(C_3 H_4) Cl Br = (C_3 H_4 Br) Cl$
Chlorür des Monobromallyl.

etc. etc.

Die Art und Weise der Darstellung dieser Verbindungen, ihre schon bekanten Eigenschaften und die, welche ich kennen gelernt habe, bestätigen diese Auffassung.

Die Reaction, die Anlass zur Bildung dieser Körper giebt, ist im Grunde dieselbe wie die, welche das Glycerin in Allylalkohol umzubilden dient, eine Reaction, deren Ausführung so schön von den HH. Tollens und A. Henninger †) angegeben ist.



Diese Körper zeigen in demselben Grade, wie die sogenannten

*) Ann. Chim. et Phys. 60. (III. Serie.)

**) Ibidem.

***) Annalen der Chemie und Pharmacie 185. S. 857.

†) Ibid. 156, S. 184.

Allylverbindungen, den Charakter der lückenhaften oder nicht-gesättigten Verbindungen; sie verbinden sich bekanntlich unter lebhafter Addition mit den Halogenen, dem Chlorjod und der unterchlorigen Säure, so wie ich es seither beobachtet habe. In einer künftigen Mittheilung will ich auf die wichtige Einwirkung der unterchlorigen Säure zurückkommen.

Ebenso wie die Allylderivate, das Allylchlorür und -bromür etc. bilden sie genau Doppelzersetzung mit verschiedenen Metallverbindungen, aber nur mit Hülfe des einen von den Atomen der Halogene, welches sie in sich aufnehmen und mit dem sie einfachgechlorte oder einfachgebromte Allylderivate bilden.

Hr. Reboul*) hat schon die Einwirkung des Ammoniaks auf das zweifachbromwasserstoffsäure Glycid und die des Natriumaethylats auf das zweifachchlorwasserstoffsäure Glycid studirt; ich habe seit dem das Monochlor- und Monobromallylacetat $(C_3H_4Cl)C_2H_3O_2$ und $(C_3H_4Br)C_2H_3O_2$ und Monochlor- und Monobromallylsulfo-cyanat $(C_3H_4Cl)CSN$ und $(C_3H_4Br)CSN$ erhalten, indem ich die gewöhnliche Methode befolgte und zweifachchlor- und zweifachbromwasserstoffsäures Glycid auf essigsäures Kalium und Sulfo-cyan-kalium in alkoholischer Lösung wirken liess. Diese Doppelzersetzen-gen bilden sich rasch und glatt.

Die Sulfo-cyanate scheinen mir einer speciellen Erwähnung werth, denn sie zeigen vollständig den Allylcharacter der Ausgangsprodukte. — Das Monochlorallylsulfo-cyanat, welches ich bis jetzt vornehmlich untersucht habe, ist in allen Punkten analog dem Senföl; es ist eine farblose Flüssigkeit von sehr stechendem Geruch, besitzt eine Dichte von 1,27 bei $+12^\circ C.$ und siedet gegen 185° , indem es eine leichte Zersetzung erleidet, verbindet sich lebhaft mit Ammoniak und giebt einfachgechlortes Thiosinnamin $C_3H_4Cl \left. \begin{array}{l} \text{--- HN} \\ \text{H}_2\text{N} \end{array} \right\} CS$, das vollständig fest ist, krystallisirt und bei $+90 - 91^\circ$ schmilzt.

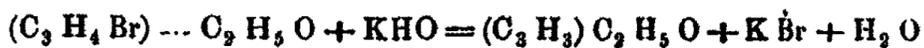
Das Monobromallylsulfo-cyanat siedet gegen 200° und das Monobromthiosinnamin schmilzt bei $110^\circ - 111^\circ$.

Den Monobromaethylallyläther $(C_3H_4Br)C_2H_5O$ habe ich durch eine Reaction erhalten, die mir in mehr als einer Beziehung interessant erschien, nämlich durch Einwirkung der kaustischen Alkalien auf das Aethyloxybibromhydrin $(C_3H_5)Br_2 \text{---} (C_2H_5O)$, eine Verbindung von Aethyl-Allyl-oxyd $(C_2H_5) \text{---} (C_3H_5)O$ mit Brom. Man destillirt dieses Aethylbromhydrin über kaustische Soda in kleinen Stücken aus einer im

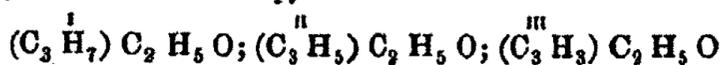
*) l. c. S. 47. und 64.

Ölbad erhitzten Retorte. Die Reaction beginnt gegen 150—160°, sie verläuft glatt und die Ausbeute ist fast die theoretische

Der Monobromäthylallyläther $(C_3H_5)(C_3H_4Br)O$ so dargestellt, ist eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, unlöslich in Wasser, besitzt eine Dichte von 1,26 bei + 12° C und siedet bei 130—135° C. Mit kaustischem Kali in alkoholischer Lösung erhitzt liefert dieser Körper in reichlicher Menge und schnell Propargyläther $(C_3H_3)C_2H_5O$.

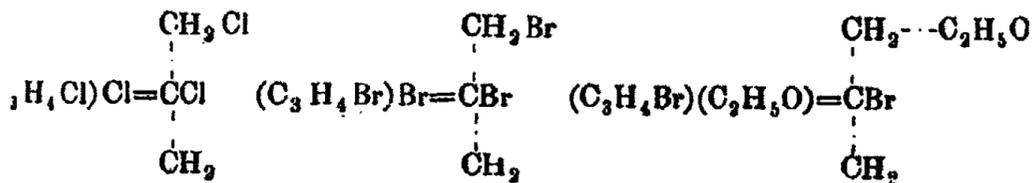


Ich zweifle nicht, dass dies die vortheilhafteste Methode zur Darstellung dieses so merkwürdigen Körpers ist. Auf diese Reaction beabsichtige ich nächstens ausführlich zurückzukommen. Der Monobromäthylallyläther bildet den ganz natürlichen Uebergang zwischen dem Propargyläther und den ursprünglich gesättigten Verbindungen dem Glycerin und dem Propylalkohol.

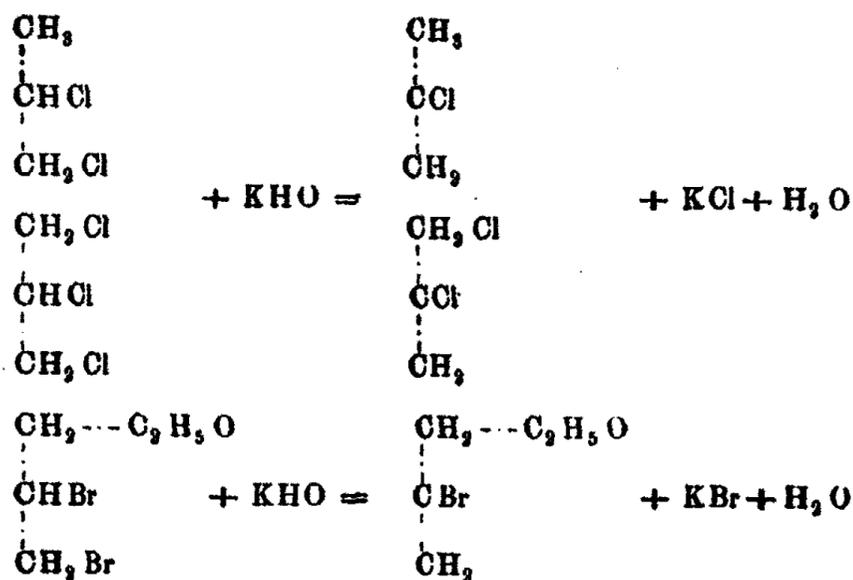


Das Aethyloxybichlorhydrin $(C_3H_5)Cl_2 \dots C_2H_5O$ verhält sich mit kaustischen Alkalien wie das bromirte entsprechende Produkt und giebt das Monochloräthylallyl $(C_3H_5)(C_3H_4Cl)O$, das bei 120° C siedet.

Was die Structur der Gruppe (C_3H_4X) , des Monochlor- oder Monobromallyl anbetrifft, so nehme ich an, dass das Atom X des Halogenkörpers, wie in dem gechlorten Propylen $CH_3 \dots CCl \dots CH_2$, sich an das mittlere Kohlenstoffatom in der Kohlenstoffkette $C \dots C \dots C$ anlagert; die zweifachchlorwasserstoff- und bromwasserstoffsäuren Glycide besitzen daher folgende Structurformeln:



Die Art der Darstellung dieser Körper führt uns naturgemäss zu dieser Anschauung; die Körper bilden sich in der That auf Kosten der ursprünglichen Körper durch eine Reaction, die in allem derjenigen ähnlich ist, welche das Chlor- und das Brompropylen auf Kosten des Chlorürs und des Bromürs des Propylens liefert:



Die Einwirkung des kaustischen Alkalie erstreckt sich nur auf zwei der Kohlenstoffatome in der Kohlenstoffreihe C---C---C, auf das mittlere und das äussere; der andere Kohlenstoffring, CH₂, CH₂ Br, oder CH₂ --- C₂H₅O bleibt intact und ausserhalb der Reaction.

Folgendes ist übrigens eine Reaction, die als experimentale Probe dient, die Structur dieser Körper so zu betrachten. Im Laufe der schönen Untersuchungen über die Isomerie in den Allyl und Propylenverbindungen hat Hr. A. Oppenheim*) nachgewiesen, dass das Chlorpropylen C₃H₅Cl oder CH₂ --- CCl --- CH₂, welches zu den Verbindungen gehört, deren Structur am sichersten feststeht, sich in gewöhnliches Aceton CH₃ --- CO --- CH₃ verwandelt, wenn man es mit concentrirter Schwefelsäure behandelt; wenn das zweifachchlorwasserstoffsäure Glycid C₂H₄Cl₂ dieselbe Structur wie das Chlorpropylen

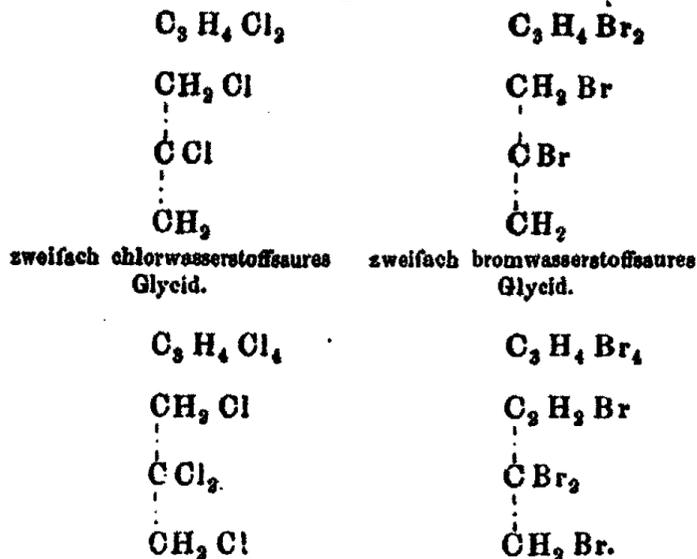


besitzt, muss es unter denselben Bedingungen Monochloraceton CH₂Cl --- CO --- CH₃ geben. Dies habe ich nachgewiesen. Ich habe ungefähr 45 Grm. reines zweifachchlorwasserstoffsäures Glycid mit annähernd 250 - 300 Grm. concentrirter Schwefelsäure in einem Kolben gemischt und 15 Minuten ungefähr bis zur vollständigen Lösung geschüttelt. Die Reaction verläuft sehr gut von Statten, das Gemisch färbt sich hellbraun gegen Ende, doch ohne irgend wie zu

*) Annalen der Chemie und Pharm. Suppl. Band 6. S. 358.

verkohlen und entwickelt viel Salzsäure. Mit Wasser in grosser Menge der Destillation unterworfen, lieferte mir das Gemisch eine ansehnliche Quantität Monochloraceton, eine ölige Flüssigkeit, die in Wasser unlöslich ist, eine Dichte von 1,17 besitzt und fast ganz bei 118—120° siedet. Das Monochloraceton ist übrigens eins der charakteristischen Produkte. Ich halte diese Umsetzung vom Gesichtspunkt der Constitution der zweisäurigen Glycide aus für sehr wichtig.

Dies angenommen, ergibt sich die Structur der vierfach chlor- und vierfachbromwasserstoffsäuren Glycide $C_3H_4Cl_4$ und $C_3H_4Br_4$ von selbst und kann durch folgende Formeln veranschaulicht werden:



Wenn dies so ist, erkennt man, dass das vierfach chlorwasserstoffsäure Glycid $C_3H_4Cl_4$ durch die Einwirkung von PCl_5 auf Dichloraceton $CH_2Cl-CO-CH_2Cl$, erhalten durch Oxydation des symmetrischen Dichlorhydrins $CH_2Cl-CH(OH)-CH_2Cl$ vermittelt Chromsäure*), dargestellt werden kann, was ich bald zu beweisen mir vornehme. Mich länger aufzuhalten bei der Aufstellung von zahlreichen Schlüssen, die sich aus den soeben kurz zusammengefasst angeführten Ideen und Thatsachen ergeben und bei den verschiedenen Umbildungen, die ich auszuführen hoffe, halte ich für unnöthig.

Zum Schluss muss ich Folgendes bemerken:

- 1) Das zweifachbromwasserstoffsäure Glycid, das Produkt der Einwirkung kaustischer Alkalien auf Tribromhydrin, ist, wie es mir scheint, derselbe Körper, den Hr. Tollens**)

*) Markownikoff, diese Berichte IV, S. 562.

Glutz und Fischer, Journal für practische Chemie 4, S. 56

**) Annal. der Chem. u. Pharmacie 156, S. 168.

durch Einwirkung von Natrium auf dasselbe Tribromhydrin (Allyltribromür) erhalten hat.

- 2) Die Richtigkeit des Siedepunktes 151—152° C, den Hr. Reboul*) von diesem Körper angiebt, habe ich nicht finden können; ich habe stets gefunden — und dies bezieht sich auch auf den Körper des Hrn. Tollens —, dass der Körper ungefähr 10 Grade niedriger siedet. Die übrigens so schöne Arbeit des Hrn. Reboul ist im Jahre 1860 veröffentlicht worden; doch der Autor lässt sich nicht über die Natur des angewandten Tribromhydrins aus. Seitdem habe ich gezeigt, dass das von Hrn. Berthelot beschriebene und analysirte Tribromhydrin nicht rein war und dass dieser Körper in Wirklichkeit dieselben Eigenschaften besitzt, wie das Tribromallyl, mit dem er identisch**) ist.

Loewen, 9. März 1872.

55. Peter Griess: Ueber Abkömmlinge der Uramidbenzoesäure.

(Eingegangen am 12. März; verlesen in der Royal Society, London, 22. Februar 1872.)

Zweite Notiz.

In einer früheren Notiz***) habe ich mitgetheilt, dass durch die Einwirkung von starker Salpetersäure auf Uramidbenzoesäure eine neue Säure von der Zusammensetzung $C_9H_6N_4O_7$ entstehe und angegeben, dass sich dieselbe als Dinitroverbindung der Uramidbenzoesäure betrachten lasse: $C_9H_6N_4O_7 = C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3$. Ich habe inzwischen Thatsachen aufgefunden (welche ich weiter unten näher erwähnen werde), die den Beweis liefern, dass diese ursprünglich für homogen gehaltene Säure in Wirklichkeit ein Gemisch von drei verschiedenen, aber isomeren Säuren, von der angegebenen Zusammensetzung ist, welche Säuren aber unter sich eine so grosse Aehnlichkeit zeigen, dass es unmöglich erscheint, sie nach den gewöhnlichen Methoden von einander zu trennen.

In der erwähnten Notiz habe ich ferner erwähnt, dass die (zunehmend als ein Gemisch erkannte) Dinitrouramidbenzoesäure, wenn man dieselbe längere Zeit mit Wasser zum Kochen erhitzt, zwei neue isomere Säuren von der Zusammensetzung der Nitroamidbenzoesäure:

*) l. c. S. 48.

**) Diese Berichte III, S. 298 u. 601.

***) Diese Ber. 1869. 484.

$C_7H_4(NH_2)(NO_2)O_2$ liefere, deren Bildung ich durch folgende Gleichung ausdrückte:

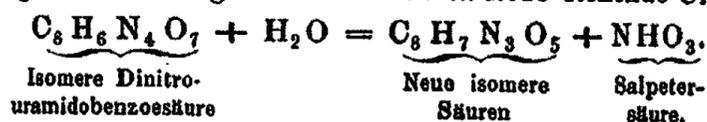


Auch die letztere Angabe bedarf einer Ergänzung, indem bei dieser Zersetzung nicht zwei, sondern drei isomere Nitroamidobenzoesäuren gebildet werden. Ueber die dritte so entstehende Nitroamidobenzoesäure soll ebenfalls erst weiter unten Näheres berichtet werden.

Zersetzung der isomeren Dinitrouramidobenzoesäure durch wässriges Ammoniak in der Siedhitze.

Wird das Gemisch der isomeren Dinitrouramidobenzoesäuren*) anstatt in wässriger, in ammoniakalischer Lösung längere Zeit zum Kochen erhitzt, so tritt eine von der oben erwähnten ganz verschiedene Zersetzung ein. Allerdings werden zwar auch in diesem Falle drei neue isomere Säuren gebildet, die letzteren aber sind sowohl, was ihre physikalischen Eigenschaften anbelangt, als auch hinsichtlich ihrer Zusammensetzung von den isomeren Nitroamidobenzoesäuren durchaus verschieden.

Folgende Gleichung versinnlicht die in Rede stehende Umsetzung:



Betrachtet man die Zusammensetzung dieser neuen isomeren Säuren etwas genauer, so ergibt sich, dass sich dieselben als Mononitrouramidobenzoesäuren auffassen lassen: $C_8H_7N_3O_5 = C_8H_7(NO_2)N_2O_3$, welche Betrachtungsweise auch in ihrem chemischen Verhalten ihre volle Berechtigung findet. Was die Trennung dieser drei neuen isomeren Säuren anbelangt, so beruht dieselbe im Wesentlichen auf der verschiedenen Löslichkeit ihrer Baryumsalze in Wasser. Man verfährt dabei in folgender Weise:

Nachdem man die verdünnte ammoniakalische Lösung des rohen Gemisches der Dinitrouramidobenzoesäure ungefähr eine Stunde lang im Kochen erhalten hat, ist die Umsetzung als beendet anzusehen. Versetzt man nun die heisse Lösung mit Chlorbaryum in hinreichender Menge, so scheidet sich beim Erkalten eine beträchtliche Quantität gelber, nadelförmiger Krystalle ab, welche das Baryumsalz einer der

*) Zur Darstellung desselben löst man Uramidobenzoesäure in kalter, rauchender Salpetersäure, die man vorher durch Erhitzen von salpetriger Säure befreit hat. Wendet man im Gegentheil salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure an, so tritt beim Auflösen von Uramidobenzoesäure in derselben Gasentwicklung ein und anstatt der Dinitrouramidobenzoesäure wird eine rothbraune, harzige Substanz gebildet.

neuen isomeren Säuren, welche ich β Nitrouramidobenzoessäure nennen will, darstellen. Trennt man diese Krystalle von der Mutterlauge und dampft man letztere darauf ein, so beginnt, sobald die Concentration ziemlich weit fortgeschritten ist, die Ausscheidung eines andern Salzes, dessen Menge sich bedeutend vermehrt, wenn man die Flüssigkeit über Nacht der Ruhe überlässt. Das so erhaltene Salz ist von weissgelber Farbe und erscheint dem blossen Auge amorph, bei mikroskopischer Betrachtung aber ergiebt es sich aus sehr kleinen Nadelchen bestehend. Die demselben entsprechende Säure möge als α Nitrouramidobenzoessäure bezeichnet werden. Um das Baryumsalz der dritten Nitrosäure, welche ich als γ Nitrouramidobenzoessäure unterscheiden möchte, zu erhalten, wird die von dem vorerwähnten Salze abfiltrirte Mutterlauge auf dem Wasserbade bis beinahe zur Trockne eingedampft, darauf die erhaltene Salzmasse mit kaltem Wasser gewaschen*) und der Rückstand dann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, wobei man längeres Kochen vermeiden muss, weiter gereinigt. Das so erhaltene Salz krystallisirt in undeutlichen, meist warzenförmig vereinigten, hellgelben Blättchen.

Was die Abscheidung dieser drei neuen isomeren Nitrosäuren aus ihren Baryumsalzen anbelangt, so geschieht dieses einfach dadurch, dass man die letztern in heisser, wässriger Lösung mit Salzsäure versetzt, worauf dieselben beim Erkalten sofort in Krystallen abgeschieden werden.

α Nitrouramidobenzoessäure $C_8 H_7 (NO_2) N_2 O_3$.

Sie krystallisirt in hellgelben Nadeln oder in schmalen Blättchen, welche schwer in heissem und sehr schwer in kaltem Wasser löslich sind. Von heissem Alkohol wird sie leicht aufgenommen, von Aether dagegen nur sehr wenig. Ihre Salze sind meistens schwer löslich und nach der allgemeinen Formel $C_8 H_6 (NO_2) N_2 O_3, M'$ zusammengesetzt.

β Nitrouramidobenzoessäure $C_8 H_7 (NO_2) N_2 O_3$.

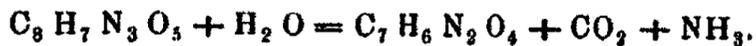
Diese Säure krystallisirt aus heissem Wasser, in welchem sie nur sehr schwer löslich ist, in sehr feinen, hellgelben Nadeln, nicht unähnlich ihrem oben beschriebenen Baryumsalz. In kaltem Wasser ist sie so gut wie unlöslich, von kochendem Alkohol aber wird sie ziemlich leicht aufgenommen. Sie ist wie die vorher beschriebene Säure einbasisch.

γ Nitrouramidobenzoessäure $C_8 H_7 (NO_2) N_2 O_3$.

Diese Säure wird in kleinen, gelben, in allen neutralen Lösungsmitteln sehr schwer löslichen Blättchen erhalten. Sie ist ebenfalls

*) In dem wässrigen Auszug findet sich neben Chlorammonium und Chlorbaryum auch noch ein in gelbrothen Nadeln krystallisirendes Baryumsalz, auf welches ich jedoch erst später etwas näher zurückkommen werde.

einbasisch. Fast alle ihre Salze sind im Wasser leichter löslich wie die entsprechenden Salze der übrigen isomeren Säuren. Vor allem aber ist diese Säure durch die folgende Zersetzung ausgezeichnet. Wird dieselbe nämlich mit Wasser längere Zeit zum Kochen erhitzt, so wird sie allmählich gelöst, wobei sie wie nachstehend gespalten wird:



Die so entstehende Verbindung $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$ ist ebenfalls eine Säure, die aber bereits bekannt ist. Sie ist nämlich identisch mit einer der beiden isomeren Nitroamidobenzoensäuren, und zwar mit der in Wasser und Alkohol leicht löslichen, welche, wie ich früher*) gezeigt habe, entstehen, wenn man das Gemisch der Dinitrouramidobenzoensäuren mit Wasser längere Zeit zum Kochen erhitzt.

Ganz dieselbe Zersetzung erleiden auch die Salze der γ Nitrouramidobenzoensäure und die in der Anmerkung erwähnten, gelbrothen Nadeln stellen das Baryumsalz der so entstehenden Säure $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$ dar.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf die isomeren Nitrouramidobenzoensäuren.

Wird α Nitrouramidobenzoensäure mit Zinn und Salzsäure erwärmt, so wird sie in gewöhnlicher Weise reducirt, wobei α Amidouramidobenzoensäure von der Formel $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3 = \text{C}_8\text{H}_7(\text{NH}_2)\text{N}_2\text{O}_3$ gebildet wird. Diese neue Amidosäure krystallisirt in Blättchen, welche in der Regel von grauweisser Farbe sind. Sie ist selbst in kochendem Wasser schwer löslich, noch weniger in kochendem Alkohol und fast unlöslich in Aether. Ihr Silbersalz ist ein weisser, unlöslicher Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_3\text{O}_3\text{Ag}$. Ihre Salzsäure-Verbindung, welche in Blättchen krystallisirt, besitzt die Formel $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3, \text{HCl}$ und ist durch ihre grosse Schwerlöslichkeit, selbst in sehr verdünnter Salzsäure, besonders ausgezeichnet. Wird dieselbe in verdünnter wässriger Lösung mit salpetrigsaurem Natron versetzt, so scheidet sich eine in Nadeln krystallisirende, in Salzsäure lösliche Azoverbindung aus.

Behandelt man β Nitrouramidobenzoensäure mit Zinn und Salzsäure, so wird auch sie ebenfalls in eine Amidosäure von der Formel $\text{C}_8\text{H}_7(\text{NH}_2)\text{N}_2\text{O}_3$ übergeführt, allein die letztere ist, wie zu erwarten stand, mit der vorerwähnten Amidosäure nur isomer. Diese neue Säure, welche ich als β Amidouramidobenzoensäure unterscheidet, krystallisirt in zarten, weissen, in heissem Wasser ziemlich schwer und in kaltem sehr schwer löslichen Blättchen. Merkwürdigerweise besitzt dieselbe nicht die Fähigkeit, mit Säuren in Verbindung treten

*) Am angeführten Orte.

zu können, mit den Basen aber bildet sie Salze, welche nach der allgemeinen Formel $C_8H_5N_3O_3, M'$ zusammengesetzt sind. Ihr Silbersalz ist ein weisser krystallinischer Niederschlag.

Besonders ist diese neue Amidosäure durch ihre Unbeständigkeit ausgezeichnet. Kocht man dieselbe nämlich mit Salzsäure oder Barytwasser, so wird sie sofort nach folgender Gleichung zersetzt:



Die so entstehende neue Säure $C_8H_6N_2O_3$ krystallisirt in kleinen weissen, körnigen Krystallen, welche von all den gewöhnlichen Lösungsmitteln so gut wie gar nicht aufgenommen werden. Mit Ammoniak verbindet sie sich zu einem sehr charakteristischen, in schwer löslichen, langen Nadeln krystallisirenden Salze. Versetzt man ihre heisse ammoniakalische Lösung mit Chlorbaryum, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem aus weissen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Das so erhaltene und zwischen Fliesspapier getrocknete Salz ist nach der Formel $(C_8H_5N_3O_3)_2, Ba + 4H_2O$ zusammengesetzt.

Was die Constitution dieser Säure anbelangt, so will ich hier nur anführen, dass ich geneigt bin, sie als Amidobenzoessäure zu betrachten, in welcher 1 Atom Wasserstoff durch das Radical $(CO)N$ vertreten ist: $C_8H_6N_2O_3 = C_7H_4(NH_2)((CO)N)O_2$, und in Uebereinstimmung mit dieser Ansicht möchte ich sie als β Amidocarboxamidobenzoessäure bezeichnen.

Was das Verhalten der γ Nitrouramidobenzoessäure bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure betrifft, so zeigt sich diese Säure in dieser Beziehung verschieden von den beiden andern ihr isomeren Nitrosäuren, indem sie dabei keine Amidouramidobenzoessäure liefert, sondern sofort eine tiefer eingreifende Zersetzung erleidet, wie sich durch folgende Gleichung versinnlichen lässt:



Die neue Säure $C_8H_6N_2O_3$, welche so entsteht, krystallisirt in weissen mikroskopischen Nadeln, welche sowohl in Wasser als auch in Alkohol und Aether fast vollkommen unlöslich sind. Wie man sieht, hat sie dieselbe Zusammensetzung wie die vorher beschriebene Amidocarboxamidobenzoessäure, allein sie ist damit keineswegs identisch, wie ich durch vergleichende Versuche festgestellt habe. Ich möchte sie mit dem Namen γ Amidocarboxamidobenzoessäure belegen.

Ueber die Einwirkung von starker Salpetersäure auf die isomeren Nitrouramidobenzoesäuren.

Im Eingange dieser Notiz habe ich erwähnt, dass das bei Einwirkung von starker Salpetersäure auf Uramidobenzoesäure erhaltene Product, ein Gemisch von drei isomeren Dinitrouramidobenzoesäuren sei, deren Trennung aber, in Folge ihrer sehr grossen Aehnlichkeit mit einander, nicht wohl bewerkstelligt werden könne. Man kann aber diese isomeren Dinitrosäuren leicht in einem reinen Zustande erhalten, wenn man bei deren Darstellung von den vorher beschriebenen Nitrouramidobenzoesäuren ausgeht, indem jede der letztern beim Auflösen in rauchender, von salpetriger Säure freier, Salpetersäure in die entsprechende Dinitrouramidobenzoesäure übergeführt wird. Verdünnt man hernach die salpetersauren Auflösungen mit Wasser, so werden diese Dinitrosäuren alsbald krystallinisch abgeschieden. Aus den folgenden Angaben ist die grosse Aehnlichkeit derselben etwas näher ersichtlich.

α Dinitrouramidobenzoesäure $C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3$.

Sie krystallisirt in gelblich weissen Nadeln, welche sehr schwer in kaltem Wasser, aber sehr leicht löslich in Alkohol und Aether sind. Selbst ihre sehr verdünnte ammoniakalische Lösung giebt beim Versetzen mit Chlorbaryum einen hellgelben Niederschlag, der aus sehr kleinen Wäzchen besteht, die ihrerseits wiederum aus mikroskopischen Nadelchen oder Blättchen zusammengesetzt sind.

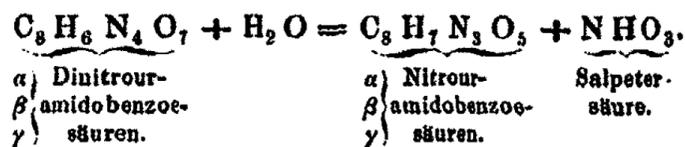
β Dinitrouramidobenzoesäure $C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3$.

Sie zeigt dieselbe Krystallform wie die vorerwähnte Säure, der sie auch in ihren Löslichkeitsverhältnissen sehr gleicht; jedoch scheint sie in Alkohol und Aether etwas schwerer löslich zu sein. Ihr Baryumsalz ist ein gelbgrüner, amorpher Niederschlag.

γ Dinitrouramidobenzoesäure $C_8H_6(NO_2)_2N_2O_3$.

Diese Säure krystallisirt in gelblich weissen Blättchen oder Nadeln, die sich gegen Lösungsmittel ganz wie die entsprechende α Säure verhalten. Ihr Baryumsalz ist etwas leichter löslich wie diejenigen der beiden zuvor aufgeführten Säuren und wird in langen feinen, gelben Nadeln erhalten, wenn man die nicht zu verdünnte ammoniakalische Lösung der Säure mit Chlorbaryum versetzt.

Dass diese drei isomeren Dinitrouramidobenzoesäuren, wenn man deren ammoniakalische Lösungen längere Zeit zum Kochen erhitzt, auch wieder rückwärts in die entsprechenden Mono-Nitrosäuren übergeführt werden können, ist natürlich von selbst verständlich, sobald man sich der oben beschriebenen Zersetzung erinnert, welche das Gemisch dieser Säuren unter denselben Bedingungen erleidet. Ich will die Gleichung, nach welcher diese Rückbildungen stattfinden, noch einmal hier anführen:



**Zersetzung der isomeren Dinitrouramidobenzoesäuren
beim Kochen ihrer wässerigen Lösungen.**

Sämmtliche drei Dinitrosäuren werden beim längeren Kochen ihrer wässerigen Lösungen unter Gasentwicklung zersetzt, wobei aus jeder derselben eine Säure von der Formel $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_5$ entsteht. Ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften gemäss können diese drei letzteren Säuren als isomere Nitroderivate der Amidobenzoesäure betrachtet werden: $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_5 = \text{C}_7\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{NO}_2)\text{O}_5$. Ihre Bildung lässt sich durch folgende Gleichung versinnlichen:



Die auf diese Weise aus der α Dinitrouramidobenzoesäure entstehende Säure, welche ich mit α Nitroamidobenzoesäure bezeichne, krystallisirt in gelben Nadeln oder auch in Prismen, welche ziemlich schwer in heissem Wasser löslich sind, von heissem Alkohol leicht und von Aether nur sehr wenig aufgenommen werden. Ihr Baryumsalz krystallisirt in rothgelben, schon in kaltem Wasser sehr leicht löslichen Nadeln. Zwischen Fliesspapier getrocknet ist es nach der Formel $(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_5)_2, \text{Ba} + 3\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt. Bei 130° wird das Krystallwasser vollständig ausgetrieben. Diejenige Modification der Nitroamidobenzoesäure, welche bei Zersetzung der β Dinitrouramidobenzoesäure entsteht, habe ich schon in meiner ersten Notiz über den vorliegenden Gegenstand kurz beschrieben. Es ist nämlich die daselbst erwähnte, in Wasser schwer lösliche Säure von der Formel $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_5$, welche aus Alkohol, in welchem sie ziemlich leicht löslich ist, in gelbrothen schmalen Blättchen krystallisirt und deren Baryumsalz im lufttrockenen Zustande der Formel $(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_5)_2, \text{Ba} + 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Ich werde dieselbe nunmehr als β Nitroamidobenzoesäure bezeichnen,

Auch die beim Kochen der wässrigen Lösung von γ Dinitrouramidobenzoesäure entstehende, nunmehr γ Nitrouramidobenzoesäure zu nennende Säure*) ist in der erwähnten Notiz bereits kurz gekennzeichnet worden. Sie krystallisirt, wie angegeben, in dicken Nadeln oder Säulen und ist besonders durch ihre grosse Löslichkeit selbst in

*) Dass diese Säure auch entsteht, wenn man γ Nitrouramidobenzoesäure mit Wasser längere Zeit zum Kochen erhitzt, wurde bereits oben erwähnt.

kalttem Alkohol und Aether ausgezeichnet. Ihr Baryumsalz besitzt im lufttrockenen Zustande die Formel $(C_7 H_5 N_2 O_4)_2, Ba + 7 H_2 O$.

Aus den eben angeführten Thatsachen ergibt sich, dass die drei isomeren Nitroamidbenzoesäuren auch entstehen müssen, wenn man das ursprüngliche, durch Einwirkung von starker Salpetersäure auf Uramidbenzoesäure erhaltene Gemisch der drei isomeren Dinitro-uramidbenzoesäuren, durch Kochen mit Wasser zersetzt. Dass dieses in der That der Fall ist, davon habe ich mich durch den Versuch überzeugt. Die Art der Trennung der auf diese Weise erhaltenen Nitroamidbenzoesäuren ist von selbst verständlich, sobald man deren vorher angegebene Eigenschaften in Berücksichtigung zieht. Ich will noch bemerken, dass bei dieser Zersetzung die γ Nitroamidbenzoesäure, im Vergleich zu den beiden andern, stets in überwiegender Menge gebildet wird.

Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf die isomeren Nitroamidbenzoesäuren.

Was die Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf β und γ Nitroamidbenzoesäure anbelangt, so habe ich bereits gezeigt^{*)}, dass diese Säuren dabei in entsprechende Diamidbenzoesäuren -- β und γ Diamidbenzoesäure -- von der Formel $C_7 H_4 (NH_2)_2 O_2$ übergeführt werden. Ganz dieselbe Umwandlung erleidet unter diesen Bedingungen auch die α Nitroamidbenzoesäure. Die so entstehende α Diamidbenzoesäure krystallisirt aus kochendem Wasser, in welchem sie sehr schwer löslich ist, in sehr kleinen, aber stets wohlausgebildeten, grau gefärbten, kurzen Prismen, die auch von Alkohol und Aether nur sehr schwer aufgenommen werden. Besonders ausgezeichnet ist dieselbe durch die grosse Schwerlöslichkeit ihres, in weissen Nadeln krystallisirenden schwefelsauren Salzes, dessen Zusammensetzung der Formel $C_7 H_4 (NH_2)_2 O_2, SH_2 O_4$ entspricht.

Was die schwefelsauren Salze der beiden andern Diamidbenzoesäuren, die ich inzwischen ebenfalls untersucht habe, anbelangt, so zeigen dieselben die folgenden Eigenschaften.

Schwefelsaure β Diamidbenzoesäure. Dieses Salz ist nach der Formel $(C_7 H_4 [NH_2]_2 O_2)_2, SH_2 O_4$ zusammengesetzt und ist ebenfalls in heissem Wasser sehr schwer, obwohl nicht ganz so sehr schwer löslich, wie das zuvor beschriebene Salz. Aus der kochend gesättigten Lösung wird es beim Erkalten fast vollständig wieder abgeschieden in zarten, fast eirunden, weissen, glänzenden Blättchen.

Schwefelsaure γ Diamidbenzoesäure scheint fast ebenso schwer löslich zu sein wie das entsprechende α Salz. Es bildet weisse, sechseckige Tafeln oder Säulen, die im lufttrockenen Zustande die

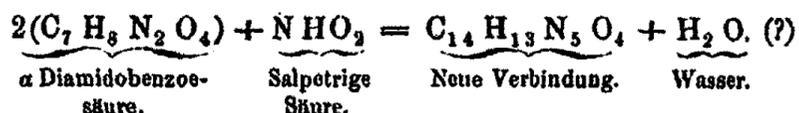
^{*)} Am angeführten Orte S. 486.

Formel $(C_7 H_4 [NH_2]_2 O_2)_2, SH_2 O_4 + 1\frac{1}{2} H_2 O$ besitzen. Versetzt man die wässrige Lösung dieses Salzes mit Eisenchlorid, so entsteht sofort ein braunrother, kaum krystallinischer Niederschlag, welcher eine neue Säure darstellt, die ich jedoch noch nicht näher untersucht habe.

Einwirkung von salpetriger Säure auf die isomeren Diamidobenzoensäuren.

Bezüglich dieser Reaction zeigt sich zwischen der α Diamidobenzoensäure einerseits und der β und γ Diamidobenzoensäure andererseits, ein bemerkenswerther Unterschied.

Wird α Diamidobenzoensäure mit einer zur Lösung derselben unzureichenden Menge warmer, ziemlich verdünnter Salzsäure behandelt, nach dem Erkalten dann von der ungelöst gebliebenen Diamidosäure abfiltrirt und das Filtrat darauf mit einer Lösung von salpetrigsaurem Natron versetzt, so erstarrt bald alles zu einem gelben Krystallbrei. Nachdem man die Krystalle von der Mutterlauge befreit hat, genügt es, sie einmal aus kochendem Wasser, worin sie ziemlich leicht löslich sind, umzukrystallisiren, um sie vollständig rein zu erhalten. Sie bilden lange Nadeln oder schmale Blättchen, die durch lange fortgesetztes Kochen ihrer wässrigen Lösung, unter Bildung einer braunen, amorphen Substanz, allmählich zersetzt werden und welche beim Erhitzen im trockenen Zustande explosionsartig verpuffen. Merkwürdigerweise besitzt diese Verbindung keine sauren Eigenschaften, indem sie weder von Ammoniak noch auch von Kalilauge aufgenommen wird, wohl aber von Mineralsäuren, mit denen sie sich zu wohlkrystallisirenden Salzen verbindet. Ihr salzsaures Salz bildet leichtlösliche, sechsseitige Blättchen. Leider bin ich bis jetzt nicht im Stande gewesen, die Zusammensetzung dieser basischen Verbindung mit Sicherheit ermitteln zu können; ich glaube jedoch aus einer Goldbestimmung ihres Golddoppelsalzes (welches in dunkelgelben Nadeln krystallisirt), schliessen zu müssen, dass dieselbe nach der Formel $C_{14} H_{13} N_5 O_4$ zusammengesetzt ist und dass ihre Bildung demgemäss nach folgender Gleichung stattfindet:

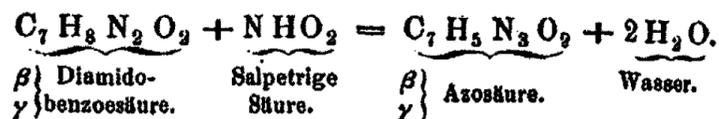


Sobald mir wieder Material zur Verfügung steht, soll auch diese Lücke ausgefüllt werden.

Lässt man die salpetrige Säure anstatt, wie vorher angegeben, in Gegenwart von freier Salzsäure auf α Diamidobenzoensäure einwirken, so wird diese basische Verbindung nicht gebildet. In diesem Falle beobachtet man anfänglich nur eine lebhafte Stickgasentwicklung

und erst nach einiger Zeit wird aus der gelben Flüssigkeit eine rothbraune, amorphe Säure ausgeschieden.

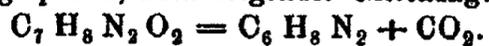
Ganz anders ist das Verhalten der beiden andern Diamidobenzoesäuren unter den angegebenen Bedingungen. Vermischt man nämlich selbst deren verhältnissmässig sehr verdünnte salzsaure Lösungen, einerlei, ob dieselben überschüssige Salzsäure enthalten oder nicht, mit der Lösung eines salpetrigsauren Salzes, so entstehen sofort weisse krystallinische Niederschläge, die aus Azosäuren bestehen, deren Bildung nach folgender Gleichung stattfindet:



Ich habe diese Azosäuren bereits früher kurz beschrieben*) und angegeben, dass sie sehr starke Säuren und dass sie durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet sind.

Zersetzung der isomeren Diamidobenzoesäuren in höherer Temperatur.

Unterwirft man diese Säuren in einer Retorte der trockenen Destillation, so wird jede derselben unter Kohlensäureentwicklung und Bildung eines gelben Oeles, das aber schon im Retortenhalse krystallinisch erstarrt, gespalten, nach folgender Gleichung:



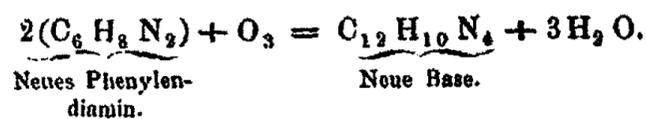
Die so aus der α Diamidobenzoesäure entstehende Verbindung $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$ ist ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser und krystallisirt daraus in schwach röthlich gefärbten Blättchen, die bei 140° schmelzen. Sie zeigt den Charakter einer Base und bildet mit den Mineralsäuren sehr gut krystallisirende Salze. Man sieht, dass die Zusammensetzung dieser Base dieselbe ist wie diejenige der von Hofmann beschriebenen Phenylendiamine**): $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$, und in der That lassen auch die angeführten Eigenschaften derselben keinen Zweifel darüber, dass sie identisch ist mit einem der letztern, und zwar mit demjenigen, welches dieser Chemiker durch Reduction des aus substituirt Aniliden dargestellten Nitroanilins erhielt.

Verschieden, sowohl von dieser Base als auch von dem Phenylendiamin, welches nach Hofmann durch Reduction des Dinitrobenzols entsteht, ist die bei der trockenen Destillation von β Diamidobenzoesäure entstehende Verbindung $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus in weissen, oder in der Regel etwas röthlich gefärbten, rechtwinklig vierseitigen Täfelchen oder

*) l. c. S. 486.

**) Proceed. Royal Soc. XII. 639.

Blättchen, welche bei 99° schmelzen und deren Siedepunkt bei 252° liegt. Auch diese Verbindung hat die Eigenschaften einer Base und muss als eine neue Modification des Phenylendiamins*) betrachtet werden. Ihr schwefelsaures Salz krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, welche im lufttrockenen Zustande nach der Formel $C_6H_4(NH_2)_2, SH_2O_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ zusammengesetzt sind und deren Krystallwasser etwas über 100° leicht abgegeben wird. Das Platinsalz dieser Base wird als ein aus braunrothen Nadelchen bestehender Niederschlag erhalten. Versetzt man die salzsaure Lösung derselben mit einer Lösung von Eisenchlorid, so scheiden sich alsbald rubinrothe Nadeln aus, welche das salzsaure Salz einer neuen Base sind. Im freien Zustande bildet die letztere hochgelbe mikroskopische Nadelchen, welche in allen neutralen Lösungsmitteln fast vollständig unlöslich sind. Ich habe Gründe zu vermuthen, dass denselben die Formel $C_{12}H_{10}N_4$ zukommt und dass sie nach folgender Gleichung entsteht:



Da man nach dem Vorhergehenden verschiedene Phenylendiamine erhält, je nachdem man die α oder β Diamidobenzoesäure der trockenen Destillation unterwirft, so hatte ich mit Sicherheit erwartet, dass auch der γ Diamidobenzoesäure ein bestimmtes Phenylendiamin entsprechen und dass dieses mit demjenigen, welches sich vom Dinitrobenzol ableitet, identisch sein würde. Merkwürdigerweise ist dieses aber nicht der Fall, sondern das bei der trockenen Destillation von γ Diamidobenzoesäure entstehende Phenylendiamin ist dasselbe wie dasjenige, welches unter denselben Bedingungen aus der β Diamidobenzoesäure erhalten wird.

Besonders charakteristische Verschiedenheiten bieten die nunmehr bekannten drei isomeren Phenylendiamine in ihren Schmelz- und Siedepunkten dar, welche ich deshalb des leichteren Vergleichs wegen hier nebeneinander stelle:

	Schmelzpunkte.	Siedepunkte.
Phenylendiamin aus Nitroacetanilid und aus α Diamidobenzoesäure	140	267
Phenylendiamin aus β und γ Diamidobenzoesäure	99	252
Phenylendiamin und Dinitrobenzol	63	287.

*) Ueber dieses neue Phenylendiamin habe ich vor einiger Zeit (Journal für praktische Chem. Jahrg. 1871, Bd. 3. 143) Mittheilung gemacht. Der bessern Uebersicht wegen habe ich es vorgezogen, das dort Gesagte noch einmal hier anzuführen.

Neben den im Obigen erwähnten drei isomeren Diamidobenzoesäuren existirt bekanntlich noch eine vierte Säure gleicher Zusammensetzung. Es ist dieses die schon längst bekannte, zuerst von Voit beobachtete^{*)} und später von mir^{**)} genauer beschriebene Diamidobenzoesäure, welche durch Reduction der gewöhnlichen Dinitrobenzoesäure mit Schwefelwasserstoff oder Zinn und Salzsäure erhalten wird. Für diese Säure möchte ich auch fernerhin den einfachen Namen Diamidobenzoesäure ohne weiteres Vorzeichen beibehalten. Von den übrigen Diamidobenzoesäuren ist dieselbe, abgesehen von ihren abweichenden physikalischen Eigenschaften, besonders dadurch verschieden, dass sie bei der trockenen Destillation keine flüchtige organische Base liefert, sondern es tritt dabei unter Ammoniakentwicklung vollständige Verkohlung ein. Auch gegen salpetrige Säure zeigt sie ein ganz anderes Verhalten, sie wird nämlich dadurch unter allen Umständen in eine rothbraune, unlösliche amorphe Säure übergeführt.

Bedenkt man, dass sich die vier, nunmehr bekannten, Diamidobenzoesäuren, im gewissen Sinne wenigstens, sämmtlich von der gewöhnlichen Amidobenzoesäure ableiten, so hat man Grund zu vermuthen, dass auch die der Amidobenzoesäure isomeren Säuren: die Amidodracylsäure und Anthranilsäure je vier neue Diamidosäuren, unter den geeigneten Bedingungen, zu liefern im Stande sein werden und dass somit die Aussicht auf die Existenz von wenigstens zwölf isomeren Diamidobenzoesäuren vorhanden ist.^{***)}

In der vorliegenden Notiz habe ich mich darauf beschränkt, die wichtigsten chemischen und physikalischen Eigenschaften der aufgeführten Körper zu erwähnen. Ueber die rationelle Constitution derselben, so namentlich auch über die Gründe, durch welche, meiner Ansicht nach, die mannigfachen Isomerien bedingt werden, hoffe ich bei einer andern Gelegenheit Näheres mittheilen zu können.

56. Victor Meyer und O. Stüber: Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 13. März.)

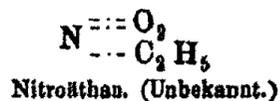
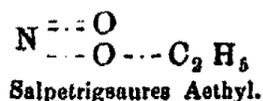
Die Theorie lässt die Existenz von mindestens 2 isomeren Salpetrigsäuren vorhersehen, welche, wenn auch nicht beide im freien Zustande, so doch wahrscheinlich in ihren Aethern bestehen können. Man darf daher die Existenz einer Reihe den Salpetrigsäurenäthern

^{*)} Ann. Chem. u. Pharm. 99, 100.

^{**)} Ebendasselbst Bd. 128.

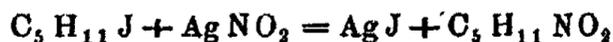
^{***)} Ueber die zur Darstellung der noch fehlenden Diamidobenzoesäuren nöthigen Versuche behalte ich mir vor später zu berichten.

isomerer Stickstoffverbindungen erwarten, die in ihrer Constitution den Nitroderivaten der aromatischen Verbindungen entsprechen; z. B:



Schon vor längerer Zeit war der Eine von uns mit Versuchen zur Gewinnung derartiger Körper beschäftigt. Die hierauf bezüglichen Versuche sollen später veröffentlicht werden. Heut wollen wir kurz über eine Untersuchung berichten, die uns seit einiger Zeit beschäftigt und zu wichtigen Resultaten zu führen verspricht. Wir theilen die bisher erhaltenen Resultate, trotz ihrer Unvollständigkeit, vorläufig mit, da wir unsere Arbeit auf kurze Zeit unterbrechen werden.

Trocknes salpetrigsaures Silber (durch Fällung bereitet,) wurde mit der äquivalenten Menge Jodamyl übergossen; die Reaction, welche unter lebhafter Erwärmung von selbst eintritt, wurde durch längeres Kochen am aufsteigenden Kühler im Oelbade beendet; während der Reaction entweicht etwas Stickoxyd. Der Inhalt des Kolbens wurde abdestillirt, und wir erhielten so ein leichtes, auf Wasser schwimmendes Oel, das den Geruch der Amylverbindungen besass. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 96 pCt. der theoretischen Menge, wenn man voraussetzt, dass die Reaction nach folgender Gleichung verlief:



Dies Product wurde einer fortgesetzten, systematischen fractionirten Destillation unterworfen; wir erhielten so schliesslich bei Weitem die grösste Fraction von 150—160° siedend. (Der bisher bekannte Salpetrigsäure Amyläther siedet bekanntlich bei 95°, also ca. 60° niedriger als unsere Verbindung.) Wir haben diese neue Verbindung bisher noch nicht im Zustande völliger Reinheit erhalten; die erwähnte Fraction wurde zunächst durch nochmalige Rectification über Silbernitrit von einer Spur beigemengten Jodamyls befreit, mit verdünnter Natronlösung gewaschen, getrocknet und wiederum fractionirt destillirt. Nachfolgende Analysen, welche mit 4 verschiedenen Fractionen (152 bis 156°, 156—160°, 148—153° und einer neu bereiteten Fraction 148—153°) ausgeführt wurden, zeigen, dass die Zusammensetzung der noch nicht ganz reinen Substanz, der theoretisch zu erwartenden, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$, also der des isomeren salpetrigsauren Amyls, schon sehr nahe kommt:

	Gefunden.				Berechnet für $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$	
	I.	II.	III.	IV.		
C:	52,22	51,59	51,75	50,93	52,02	51,28
H:	9,82	9,63	9,68	9,68	9,87	9,40
N:	12,17			11,05	11,95	11,96

Eisen und Essigsäure wirken auf die Verbindung beim gelinden Erwärmen heftig ein und die mit Kali übersättigte Flüssigkeit entwickelt den Geruch nach flüchtigen Ammoniakbasen. Die Untersuchung der entstehenden Base wird für die Beurtheilung der Constitution unserer Verbindung von Wichtigkeit sein.

Mit starker wässriger Kalilauge 2 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100° C. erhitzt, verschwand das Oel bis auf eine kleine Menge; diese bestand wahrscheinlich aus unangegriffener Substanz, insofern die selbe bei der Probe mit Kalium einen beträchtlichen Stickstoffgehalt ergab. Die unbedeutende Oelschicht wurde abgehoben und die alkalische Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt; hierbei schied sich ein schweres, hellgelbes Oel ab, das sich am Boden des Gefässes ansammelt, sich in Alkalien löst und durch Säuren aus der Lösung wieder ausgefällt wird. — Die angesäuerte Kalilösung, von dem schweren Oele abgehoben, schied aus Jodkaliumlösung Jod ab und entfärbte Kaliumpermanganatlösung, dieselbe scheint also salpetrige Säure zu enthalten.

Ausser der beschriebenen Fraction enthält das Rohprodukt der Einwirkung von salpetrigsaurem Silber auf Jodamyl noch höher und niedriger siedende Antheile, jedoch in wesentlich geringerer Menge. Eine ganz unbedeutende Quantität (1 Gramm von 46 Grammen Rohprodukt) ging zwischen 80 und 100° über.

Wir enthalten uns jeder Speculation über die Constitution unserer Verbindung, bevor wir nicht durch die Bestimmung der Dampfdichte und die eingehende Untersuchung der bei Einwirkung von Kali und von nascirendem Wasserstoff entstehenden Umsetzungsprodukte hierzu Material gewonnen haben. Wir beabsichtigen sodann, die Einwirkung des salpetrigsauren (und salpetersauren) Silbers auf andere Halogenverbindungen, wie Aethylenbromid, Chloressigäther, Dinitrochlorbenzol*), Benzylchlorid etc. zu untersuchen.

Stuttgart, I. chem. Laboratorium des Polytechnicums, März 1871.

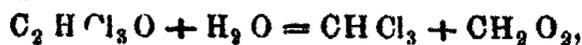
57. A. Pinner: Zur Constitution des Crotonchlorals.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium, C; vorgetragen vom Verfasser.)

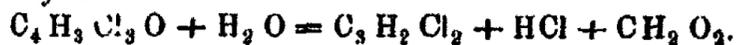
Durch Einwirkung von Chlor auf Aldehyd entsteht, wie Krämer und ich vor fast zwei Jahren nachgewiesen haben, (Ber. III. 386). Crotonchloral, $C_4H_3Cl_3O$, welches in den meisten Eigenschaften sich

*) Trinitrochlorbenzol (Pikrylchlorid) wirkt bei 130° im Oelbade im offenen Kolben, ruhig auf salpetrigsaures Silber ein. Als nach 2tägigem Erhitzen die Temperatur des Oelbades sich zufällig um einige Grade steigerte, trat eine Explosion ein, welche das Oelbad weit in die Luft schleuderte.

dem gewöhnlichen Chloral oder Acetochloral analog verhält. So bildet es ein schön krystallisirendes Hydrat, geht durch Oxydation in Trichlorcrotonsäure über, und wird durch Alkalien zersetzt. Aber während das gewöhnliche Chloral in Chloroform und Ameisensäure gespalten wird:



entsteht aus dem Crotonchloral neben Ameisensäure Salzsäure und Dichlorallylen:



Das Dichlorallylen nimmt, wie wir in der oben angeführten Arbeit bereits angegeben haben, mit Leichtigkeit und unter bedeutender Temperaturerhöhung noch zwei Atome Brom auf, um sich in ein gechlortes und gebromtes Propylen umzuwandeln; versucht man dagegen mit Hilfe höherer Temperatur mehr Brom einzuführen, so findet keine Addition, sondern eine Substitution von Brom statt, es gelingt auf diesem Wege nicht, bis zu dem vom Kohlenwasserstoff C_3H_8 sich ableitenden Chlor-Bromsubstitut emporzusteigen.

Ich habe versucht, den Wasserstoff des Dichlorallylens durch Brom zu ersetzen und diesem Chlor-Bromkohlenstoff alsdann Brom bis zur Sättigung zu addiren. Das Dichlordibrompropylen $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$ wird durch alkoholische Kalilauge zersetzt. Es wird HBr abgespalten und es entsteht eine bei 143° siedende, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit $\text{C}_3\text{HCl}_2\text{Br}$, Dichlormonobromallylen. Diese Flüssigkeit nimmt, ebenso wie das Dichlorallylen, schon nach kurzer Zeit einen phosgenartigen, unangenehmen Geruch an, wahrscheinlich von einer geringen Zersetzung durch den Sauerstoff der Luft herrührend. (Es wurden nur das Chlor und das Brom bestimmt und der Theorie nahe kommende Zahlen gefunden: das Gemenge von Chlorsilber und Bromsilber betrug 253,31%, das reducirte Silber 170,16%, nach der Berechnung hätten gefunden werden sollen 252,66% AgClBr und 172,34% Ag).

Das Dichlormonobromallylen nimmt, mit Brom versetzt, zwei Atome Br auf und verwandelt sich in einen schön krystallisirenden Körper, dessen Dämpfe die Augen sehr stark zu Thränen reizen. Seine Zusammensetzung ist $\text{C}_3\text{HCl}_2\text{Br}_3$, also Dichlortribrompropylen. (Gefunden 244,83% AgClBr und 154,63% Ag , berechnet 244,54% AgClBr und 155,17% Ag). Fügt man zur Lösung dieses Körpers in Alkohol alkoholische Kalilauge, so scheidet sich alsbald Bromkalium aus, jedoch entsteht nicht unter Bromwasserstoffsäureabspaltung das Dichlordibromallylen, sondern es treten die zwei addirten Bromatome aus und man erhält wieder das bei 143° siedende Dichlormonobromallylen. Digerirt man jedoch das Dichlortribrompropylen mit Brom in geschlossener Röhre mehrere Stunden lang bei ca. 160° , so entweicht beim Oeffnen der Röhre viel Bromwasserstoffsäure, es ist das

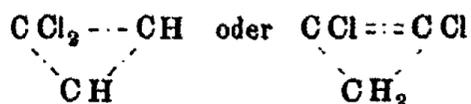
letzte H-Atom durch Brom verdrängt worden und man erhält eine Flüssigkeit $C_3 Cl_2 Br_4$ Dichlortetrabrompropylen. Trotz des überschüssigen Broms hat also keine Addition von Brom stattgefunden, das substituirte Propylen war das Endprodukt der Sättigung mit Brom.

Vor kurzer Zeit erhielt ich beim Zersetzen nicht ganz reinen Crotonchlorals mittelst Natronlauge neben Dichlorallylen, welches bei 78° siedet, ein höher siedendes Chlorid, welches das früher vergebens gesuchte Trichlorpropylen $C_3 H_3 Cl_3$ ist. Obgleich es mir bei der geringen Quantität, welche mir zur Verfügung stand, nicht möglich war, es vollkommen rein darzustellen, so zeigen doch die Zahlen, welche ich erhalten habe, unzweifelhaft auf diesen Körper hin.

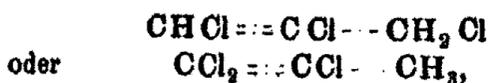
Gefunden:	Theorie für $C_3 H_3 Cl_3$:
C = 26,35	24,74
H = 2,67	2,06
Cl = 71,35	73,20

Die Dampfdichte wurde zu 67 gefunden, berechnet sich jedoch auf 72,75. Dieses unreine Trichlorpropylen stellt eine angenehm riechende, bei $138-140^\circ$ siedende Flüssigkeit dar, welche auch nach längerer Zeit ihren angenehmen Geruch behält und nicht den phosgenartigen annimmt. Natronlauge wirkt in der Kälte wenig darauf ein, alkoholische Kalilauge jedoch verwandelt es schon nach kurzer Zeit unter Abscheidung von Chlorkalium in Dichlorallylen. Setzt man Brom hinzu, so scheint anfangs keine Einwirkung stattzufinden, allmählig wird jedoch die Flüssigkeit farblos und zwar bei wiederholtem Zusatz so lange, bis auf ein Molekül des Trichlorpropylens ein Mol. Brom hinzugefügt worden ist. Das Trichlorpropylen addirt also Brom und verwandelt sich in ein substituirtes Propan.

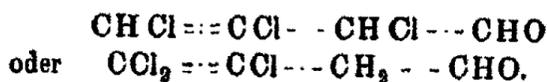
Aus den beiden Thatsachen, dass das Dichlorallylen nur zwei Atome Brom aufzunehmen im Stande ist und sich nicht mehr in ein substituirtes Propan verwandeln lässt, dass hingegen das Trichlorpropylen ohne Schwierigkeit in ein Propansubstitut übergeführt werden kann, lässt sich der Schluss ziehen, dass das Dichlorallylen eine ringförmige Bindung besitzt, entweder



Wegen der Schwierigkeit, mit welcher das letzte H durch Brom ersetzt wird, bin ich geneigt, der zweiten Formel den Vorzug zu geben, weil nach der ersten Formel kein Grund vorhanden ist, weshalb die beiden H ungleich fest an Kohlenstoff gebunden sein sollen. Es wäre alsdann das Trichlorpropylen, aus welchem durch Salzsäureabspaltung das Dichlorallylen entsteht, folgendermaassen constituirt:



endlich das Crotonchloral selbst:



Bei Annahme dieser Constitutionsformel lässt sich ferner die Thatsache mit Leichtigkeit erklären, dass durch Reduction nur zwei Chlor durch Wasserstoff ersetzt werden, das dritte Chloratom hingegen, und zwar das am mittleren Kohlenstoff gebundene, haften bleibt, wie Krämer und ich bei der Crotonsäure, Hr. Sarnow, einer mündlichen Mittheilung zufolge, beim Crotonchloral selbst es nachgewiesen haben.

58. C. Bischoff und A. Pinner: Ueber Trichlormilchsäure und Trichlorangelactinsäure.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium, Cl.; vorgetragen von Hrn. Bischoff.)

Erste Mittheilung.

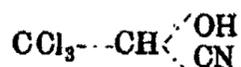
In der im vorletzten Hefte der Berichte der Gesellschaft gemachten vorläufigen Mittheilung zeigten wir, dass wir bei der Einwirkung von Blausäure oder Blausäure und Salzsäure auf Chloral einerseits zu einer directen Verbindung von Chloral und Blausäure gelangt seien, andererseits zu einer Säure, die wir als Trichlormilchsäure constatirt haben. Wir hatten uns bis dahin mit der Untersuchung der ersten dieser beiden Verbindungen, die wir Chloralcyanhydrat genannt, nicht weiter eingehend beschäftigt; und da Hr. Hagemann, dem letzten Berichte zufolge, sich schon genauer mit den Eigenschaften dieses Chloralabkömmlings vertraut gemacht hat, haben wir die weitere Untersuchung dieses Körpers unterlassen. Die ersten Resultate dagegen, die uns die begonnene eingehende Untersuchung der Trichlormilchsäure geliefert hat, theilen wir im Folgenden der Gesellschaft mit.

Die Veranlassung zu der Arbeit gab die in der vorläufigen Mittheilung schon erwähnte Notiz von Städeler, dass durch Blausäure und Salzsäure aus Chloral eine syrupartige, der Milchsäure ähnliche Säure entstehe. Den vielen Analogien zufolge, die Chloral und Aldehyd in ihren Derivaten zeigen, konnte dies nur eine dreifach chlorirte Milchsäure sein.

Wir digerirten nun Chloral, Blausäure und Salzsäure längere Zeit am aufrechtstehenden Kühler und dampften das Gemenge auf dem Wasserbade ab. Nach einiger Concentration und nach dem AuskrySTALLISIREN der ersten Salmiakkrystalle trübte sich die bis dahin klare Flüssigkeit, und alsbald schied sich ein licht-gelblich gefärbtes Oel aus,

in welchem wir die Trichlormilchsäure erhalten zu haben hofften. Nach weiterem Verdampfen erstarrte die Masse endlich beim Erkalten zu einem Krystallbrei von Salmiak, gemischt mit einer andern Verbindung, die wir durch Aether dem Gemenge entziehen konnten. Nach dem Abdunsten des Aethers blieb ein dünn-flüssiger, bald erstarrender Syrup zurück, der sauer reagirte, doch gleichzeitig, wie wir durch die charakteristische Probe constatirten, die Blausäurereaction gab. Es führte uns dies auf den Gedanken, dass Chloral und Blausäure sich würden direct vereinigen lassen, wie Simpson und Gautier dies für den Aldehyd dargethan, und dass wir in unserm Versuche dies etwa entstandene Cyanid durch die zu verdünnte Salzsäure nicht völlig zersetzt hätten.

In der That rechtfertigten die darauf folgenden Versuche unsere Argumentation. Wir digerirten Chloral mit starker wässriger Blausäure ein bis zwei Tage lang am aufrecht stehenden Kühler und dampften darauf die Flüssigkeit auf dem Wasserbade ab. Es verflüchtigte sich der stets angewandte Ueberschuss der Blausäure, und es blieb ein dünnflüssiges Oel, das beim Erkalten leicht und schnell zu einer Krystallmasse von farblosen Prismen erstarrte. In Wasser, Alkohol und Aether war es leicht löslich. Als Spaltungsproducte durch Alkalien liessen sich Chloroform, Ameisensäure und Blausäure mit Leichtigkeit erkennen. Die Analyse des Products lieferte Werthe der Formel



entsprechend.

	Theorie	Gefunden	
Cl	61.05	60.78	60.9
N	8.02	8.4	8.12.

Den Schmelzpunkt der Substanz fanden wir bei 60—61° liegend. Die Ausbeute auf dem angegebenen Wege ist eine fast vollkommen theoretische, wenn man die Digestion der Blausäure und des Chlorals im Wasserbade vornimmt. Einen sehr geringen Verlust erleidet man nur dadurch, dass sich das Chloralcyanhydrat beim Eindampfen ein wenig mit Wasserdämpfen verflüchtigt.

Simpson und Gautier erhielten das entsprechende Vereinigungsproduct von Aldehyd und Blausäure, indem sie wasserfreie Blausäure und Aldehyd, in den den Gewichtsverhältnissen nach berechneten Mengen, bei mässiger Wärme im zugeschmolzenen Rohr sich selbst überliessen. Es hatten sich beide Körper nach einiger Zeit zu einem farblosen Oel von 182° Siedepunkt vereinigt, das sich beim Destilliren jedoch wieder in seine Componenten zurückspaltete. Wir versuchten auch auf diesem Wege das Cyanid zu erhalten, jedoch ohne Erfolg. Lange Zeit blieb das Gemisch von Chloral und wasser-

freier Blausäure ohne jede Veränderung. Nach einigen Wochen bräunte es sich und zuletzt verharzte es zu einer braunen zähen Masse, aus der sich kein reines Produkt abscheiden liess.

Trichlormilchsäure.

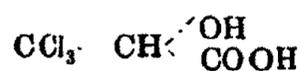
In gleicher Weise, wie Simpson und Gautier die Verbindung von Blausäure und Aldehyd in gewöhnliche Milchsäure überführten, gelang uns bei der Chloralverbindung die Ueberführung in die entsprechende Säure. Wir digerirten dazu das Cyanid mit starker wässriger Salzsäure und zwar so lange, bis der Kolbeninhalt keine Cyanreaction mehr gab, woraus wir auf die vollständige Zersetzung des Cyanides schliessen konnten. Die Digestion geschah im Wasserbade bei mässiger Hitze, weil sich sonst leicht ein Theil des Cyanids in Chloral und Blausäure spaltet, welche letztere dann für sich in Ameisensäure übergeht, während ersteres unverändert bleibt. Das Chloral verflüchtigt sich dann beim Abdampfen mit den Wasserdämpfen und an seinem charakteristischen Geruch kann man die stattgehabte Zersetzung constatiren.

Operirt man dagegen vorsichtig, so ist die Ausbeute an der entstehenden Säure eine fast vollkommen theoretische, wenn man von der geringen Menge, die sich mit Wasserdämpfen verflüchtigt, absieht. Nach dem Abdampfen der Flüssigkeit und Verjagen der Salzsäure liess sich aus dem zurückbleibenden Gemenge von Trichlormilchsäure und Salmiak erstere durch Aether trennen und nach dem Abdunsten des Aethers blieb die reine Säure als Syrup zurück, der, im luftverdünnten Raum der letzten Spuren des Aethers und Wassers beraubt, zu einer fast farblosen aus Prismen bestehenden Krystallmasse erstarrte.

Die Analyse der durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigten Substanz ergab:

Theorie	Gefunden	
C ₃ = 18.60	18.58	
H ₃ = 1.55	1.74	
Cl ₃ = 55.04	55.1	54.88
O ₃ = 24.81		
<u>100.00.</u>		

Der Schmelzpunkt der Säure, die wir der Constitution nach folgendermaassen aufzufassen haben



liegt zwischen 105—110°. Genau lässt er sich nicht bestimmen, da die Säure schon vorher etwas erweicht und allmählich zwischen diesen Temperaturgrenzen zerfliesst. Von Derivaten der Säure haben wir

vorläufig einige Salze dargestellt und einige Aether, von letzteren haben wir bis jetzt nur den Aethyläther vollkommen rein erhalten können.

Bei der Darstellung der Salze muss man jede Erwärmung der Säure durch Zusatz der Basen vermeiden, da diese ein Zerfallen bewirkt und zwar bei schwächeren Basen in Chloral und Ameisensäure, bei stärkeren in Chloroform und Ameisensäure, so dass das Chloral sich hierbei selbst wieder spaltet. Ein Auftreten von Glyoxylsäure, die wir zuerst erwarteten, konnten wir nicht bemerken.

Man stellt die Salze dar durch Neutralisiren der Säure theils in alkoholischer, theils in wässriger Lösung mit den Alkalien oder Metallcarbonaten und Abdunsten im Vacuum.

Ammoniumsalz.

Durch Sättigen alkoholischen Ammoniaks und Abdampfen im luftverdünnten Raum erhalten, stellt es bald aus Blättchen bestehende, rein weisse Krystallrinden dar, bald wohl ausgebildete rhombische Blättchen.

Die Ammoniumbestimmung des im luftleeren Raum getrockneten Salzes gab

	Theorie	Gefunden
Ammonium	8.55	8.26

Kalisalz.

Durch Neutralisation von alkoholischem Kali auf gleiche Weise erhalten, blieb es lange Zeit ein unkrySTALLISIRBARER Syrup, der endlich zu einer aus Prismen bestehenden bräunlichen Masse eintrocknete. Die Kalibestimmung ergab

	Theorie	Gefunden
Kalium	16.9	17.44

Natronsalz.

Ebenso dargestellt krystallisirt leichter in ziemlich grossen klinorhombischen Tafeln und Prismen.

Zinksalz,

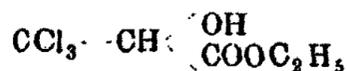
das für die Milchsäuren sonst sehr charakteristisch ist, ist es durchaus nicht bei der Trichlormilchsäure. Die wässrige Lösung der Trichlormilchsäure, mit frisch gefälltem Zinkcarbonat neutralisirt, liess beim Abdampfen im Vacuum das Salz als halb amorph, halb krystallisirenden Rückstand zurück.

Von den Aetherarten der Trichlormilchsäure haben wir bis jetzt nur den Aethyläther in reiner Form erhalten, der sich in seinen

Eigenschaften, wie es scheint, sehr wesentlich vor den andern, die wir darzustellen suchten, auszeichnet.

Aethyläther,

Leitet man in eine Auflösung von Trichlormilchsäure in absolutem Alkohol trocknes Salzsäuregas, so erwärmt sich die Lösung und auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein Oel aus. Bleibt die mit Salzsäure übersättigte Lösung sich selbst überlassen, so scheiden sich schöne wohl ausgebildete Tafeln mit messbaren Winkeln ab. Die davon abgegossene Flüssigkeit lässt auf Zusatz von Wasser ein aus Prismen bestehendes Krystallpulver fallen von gleicher Zusammensetzung mit den Krystallen. Es ist dies der Aethyläther der Trichlormilchsäure



	Theorie	Gefunden
Chlor	48.08	47.9

Der Schmelzpunkt liegt bei 66—67°. In Wasser ist er fast ganz unlöslich. Er besitzt einen schwach aromatischen Geruch.

Vom Methylalkohol und Amylalkohol haben wir auch Aether erhalten, sehr hoch siedende Flüssigkeiten, die, wie es scheint durch Wasser zersetzt werden, wie dies bei den Aethern der Milchsäure der Fall ist. Ihre Reinigung ist deshalb nicht leicht. Mit ihrer Untersuchung sind wir noch beschäftigt. Auch hoffen wir bald von weiteren Derivaten der Gesellschaft Mittheilung machen zu können.

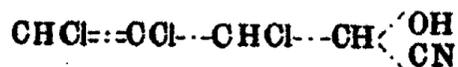
Wir haben die Reaction der Blausäure und Blausäure und Salzsäure auf Chloral auch auf Crotonchloral ausgedehnt und sind dabei zu den entsprechenden Verbindungen des Crotonchlorals gelangt.

Crotonchloralcyanhydrat.

Bei der Digestion von Crotonchloral und starker wässriger Blausäure wirkt letztere der Schwerlöslichkeit des Crotonchloralhydrats wegen nur langsam ein. Setzt man zu dem Gemisch etwas Alkohol, so geht die Ueberführung in das Cyanid besser von Statten, das sich zum grössten Theil seiner geringen Löslichkeit wegen als Oel am Boden des Digerirkolbens abscheidet, wenn nicht ein etwa zu grosser Alkoholzusatz seine Löslichkeit bedingt. Dampft man nach der Digestion die Flüssigkeit auf dem Wasserbade ab, so bleibt das Cyanid nach Verjagung der überschüssigen Blausäure vollkommen rein zurück und erstarrt schnell zu einem Krystallkuchen, der in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich ist, noch leichter in Alkohol und Aether. Der Schmelzpunkt der gereinigten Substanz liegt bei 101—102°. Die Analyse ergab

	Theorie	Gefunden
Chlor	53.12	52.98
Stickstoff	6.98	7.2.

Es verflüchtigt sich dies Cyanid weit weniger mit Wasserdämpfen als das des Chlorals par excellence, die Ausbeute ist daher eine vollkommen theoretische. In mässig starker Salzsäure löst es sich beim Erwärmen auf und scheidet sich unzersetzt beim Erkalten in dünnen, weissen, fettglänzenden Blättchen wieder aus. Die Constitution dieses Körpers wäre die folgende



Wird das Cyanid mit sehr starker Salzsäure auf dem Sandbade am aufrecht stehenden Kühler digerirt, so wird es vollkommen zersetzt und zwar unter Bildung einer Säure, für die wir aus gleich näher zu erörternden Gründen, den Namen Trichlorangelactinsäure vorschlagen.

Trichlorangelactinsäure.

Nach eintägiger Digestion des Cyanids mit sehr starker Salzsäure schieden sich beim Erkalten aus der klar gebliebenen Flüssigkeit rhombische Tafeln aus, die in kaltem Wasser fast unlöslich, von jeder Spur anhängender Salzsäure leicht gereinigt werden konnten; in Alkohol und Aether waren sie leicht löslich. Aus kochendem Wasser umkrystallisirt, wurden sie in schönen klinorhombischen Krystallen mit messbaren Winkeln erhalten von der Form der Gypskrystalle, auch in den charakteristischen, schwalbenschwanzartig verwachsenen Zwillingen. Die Analyse gab folgende Werthe

C ₅ = 27.33	27.06
H ₅ = 2.28	2.88
Cl ₃ = 48.52	48.48
O ₃ = 21.87	
<u>100.00.</u>	

Der Körper erwies sich als Säure. Sein Schmelzpunkt liegt bei 140°. Es wäre diese Verbindung die dreifach chlorirte Milchsäure, welche der Angelicasäure entspräche und demgemäss die erste bis jetzt bekannte Milchsäure eines ungesättigten Aldehyds. Wir schlagen vor, die chlorfreie Säure, die wir aus Crotonaldehyd zu erhalten hoffen, Angelactinsäure zu nennen und die unsere Trichlorangelactinsäure. Die Constitution wäre



Die möglichst concentrirte wässrige Lösung mit concentrirter Silbernitratlösung versetzt, giebt bei allmählichem Erkalten schöne Krystalle eines durch Licht und Erwärmung leicht zersetzbaren Silber-salzes. Die Untersuchung des Cyanids und der Säure führen wir weiter fort.

Correspondenzen.

59. A. Henninger, aus Paris, den 15. März 1872.

Der geehrte Vorstand der Chemischen Gesellschaft hat mir die Correspondenzen für Frankreich übertragen. Ich werde versuchen dem Beispiele meines Vorgängers, Hrn. Friedel, zu folgen und regelmässig und in kürzester Frist Referate über die chemischen Arbeiten Frankreichs bringen.

Es sind nun anderthalb Jahre verflossen, seitdem Hr. Friedel genöthigt war, die Correspondenzen einzustellen; es sei mir jedoch erlaubt, diesen Zeitraum zu übergehen, da sich die Arbeiten der französischen Chemiker bereits im Auszuge in anderen Zeitschriften finden und nur einen kurzen Ueberblick der Arbeiten, welche seit Anfang dieses Jahres veröffentlicht worden, zu geben.

Sitzung der Academie vom 2. Januar 1872.

Hr. C. Saint-Pierre hat im Anschluss an frühere Arbeiten die Zersetzung der Lösungen der sauren schwefligsauren Salze des Baryums und Bleis bei 100° studirt. Es bildet sich schwefelsaures Salz, freie Schwefelsäure, Thionsäuren und etwas freier Schwefel. Schweflige Säure bleibt unter denselben Umständen unverändert.

Nach den Versuchen der HH. Rabuteau und Massul sind die Cyanate des Kaliums und Natriums nicht giftig; der Organismus verwandelt sie in kohlensaure Salze. Das cyansaure Natron kann bis zu 1 Grm. in die Venen eines Hundes eingespritzt werden, ohne den Tod herbeizuführen; der Urin wird alsdann alkalisch. Das Kaliumcyanat bewirkt, wie überhaupt die Kaliumsalze, bei so starker Dosis den Tod.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 5. Januar 1872.

Hr. Bourgoïn hat durch Erhitzen von brommaleinsaurem Silber $C_4HBrO_4 \cdot Ag_2$ mit Brommaleinsäure $C_4H_3BrO_4$ eine krystallisirte Säure erhalten, welche nach ihm vielleicht Oxymaleinsäure ist.

Durch Behandeln der Chlorsubstitutionsderivate des Anthracen's mit Salpetersäure und Schwefelsäure hat Hr. Schützenberger rothe, dem Alizarin ähnliche Nadeln erhalten. Diese Substanz ist in Kali

unlöslich, besitzt die Zusammensetzung des Anthrachinons und verwandelt sich in jenes, wenn man sie in Dampfform durch ein auf 300° erhitztes Rohr leitet.

Das Anthrachinon wird durch hydroschwefligsaures Natron reducirt und die Flüssigkeit färbt sich roth.

Academie. Sitzung vom 8. Januar.

Die HH. Troost und Hautefeuille haben früher beobachtet, dass der Sauerstoff in der Hitze das Chlor des vierfach Chlorsilicium's theilweise ersetzt und so das Entstehen einer Reihe von Oxychloriden veranlasst. Sie studiren nun den Einfluss der Hitze auf das Oxychlorid Si^2OCl^6 . Lässt man dasselbe in Dampfform durch ein mit Porcellanstücken angefülltes und auf einem Verbrennungsofen erhitztes Glasrohr streichen, so regenerirt es, ohne Entwicklung von Gas Siliciumtetrachlorid und zu gleicher Zeit entstehen die früher beschriebenen Oxychloride $\text{Si}_4\text{O}_3\text{Cl}_{10}$ *) (?); $\text{Si}_4\text{O}_4\text{Cl}_8$; $\text{Si}_8\text{O}_{10}\text{Cl}_{12}$ etc.

Academie-Sitzung vom 15. Januar.

Nach den Versuchen der HH. L. Dusart und Ch. Bardi kann Phenol in Anilin verwandelt werden, wenn man es mit Chlorammonium und etwas rauchender Salzsäure während 30 Stunden auf 300 bis 320° erhitzt. Es bildet sich ausserdem Chlorphenyl und Diphenylamin. Die HH. Dusart und Bardi erklären diese Bildung des Anilins durch die Einwirkung des zuerst gebildeten Chlorphenyls auf den Salmiak.

Hr. Ph. Barbier hat das Terpentiuöl in Cymol übergeführt, indem er das Terpin $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ mit Brom behandelte und das entstandene Bromprodukt der Destillation oder der Einwirkung des Kali's unterwarf. Unter Abspaltung von Bromwasserstoff bildet sich ein Kohlenwasserstoff, welcher die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Kamphercymol's besitzt.

Hr. V. Meyers berichtete über die Zersetzung des Wasserdampfes durch siedenden Schwefel; es entsteht Schwefelwasserstoff und unterschweflige Säure.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 19. Januar.

Hr. Carles theilte seine Untersuchungen über die weisse Substanz, welche die Vanille überzieht, mit. Dieselbe besteht vorzugsweise aus einer neuen Säure, der Vanillsäure $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, welche aus kochendem Wasser in langen prismatischen Krystallen anschießt.

*) Die Verfasser geben die Formel $\text{Si}^4\text{O}^3\text{Cl}^3$ ($\text{O} = 8$) und führen an, dass die Dampfdichte dieser Formel entspricht; dieselbe scheint mir mehr als unwahrscheinlich zu sein.

Sie schmilzt bei 80—81°, ist sublimirbar und destillirt unter Zersetzung bei 290°. Aether, Chloroform und kochendes Wasser lösen sie leicht auf; Wasser von 15° löst 1,2%. Die Vanillsäure reducirt die Eisenoxyd- und Silbersalze, neutralisirt die Basen und zersetzt die kohlen-sauren Salze. Hr. Carles hat die Alkalisalze nicht darstellen können, da dieselben sich verharzen. Das Magnesiumsalz enthält $(C_8H_7O_3)_2Mg$.

Sie bildet ein Jodsubstitutionsprodukt $C_8H_7IO_3$, welches bei 174° schmilzt. Die gebromte Säure $C_8H_7BrO_3$ schmilzt bei 161°.

Schmelzendes Kali verwandelt die Vanillsäure in die Säure $C_8H_9O_4$. Kleine prismatische, bei 169° schmelzende Krystalle.

Die Vanillsäure giebt mit Jodwasserstoff bei 100° Jodmethyl und ein braunes Harz.

Hr. Gautier hat die Einwirkung des Phosphor's auf Jodoform untersucht; da diese Arbeit noch nicht zum Abschluss gekommen ist, so übergehe ich sie.

Hr. Le Bel machte Mittheilungen über die flüchtigeren Theile des durch Destillation des Erdpech's von Pechelbronn (Elsass) erhaltenen Oels. Der zwischen 30 und 40° siedende Theil besteht aus Amylhydrür und zwei isomeren Amylenen. Man kann dieselben leicht trennen, da sich das eine schon in der Kälte mit Salzsäure verbindet, während das andere die Mitwirkung der Wärme erfordert. Das in der Kälte erzeugte Chlorhydrat $C_5H_{10}HCl$ siedet bei 85 bis 87°, das entsprechende Jodhydrat bei 130° und der Alkohol $C_5H_{12}O$ bei 105°. Das sind die Eigenschaften des Amylenhydrat's von Wurtz.

Das zweite Chlorhydrat siedet bei 95°; durch Jodkalium wird es in bei 145° siedendes Jodhydrat verwandelt. Der entsprechende Alkohol geht bei 120° über. Dichte bei 15° = 0,833. Dem Siedepunkte nach zu urtheilen, scheint dieses Amylen mit dem Aethylallyl von Wurtz identisch zu sein.

Der zwischen 60 und 70° siedende Theil des Oels enthält Hexylhydrür und ebenfalls zwei isomere Hexylene C_6H_{12} . Das in der Kälte gebildete Chlorhydrat siedet zwischen 115 und 117° und das in der Wärme entstehende bei 122—124°.

Academie, Sitzung vom 22. Januar.

Hr. St. Pierre theilte Beobachtungen über die gleichzeitige Destillation von Wasser und Jodbutyl mit. Die Destillation findet bei 96° statt und diese Temperatur ist unabhängig von der Menge der beiden Flüssigkeiten; sie bleibt folglich so lange constant, bis nur noch eine der Flüssigkeiten im Destillationsgefäß zurückgeblieben ist. Das Verhältniss der überdestillirenden Flüssigkeiten bleibt während der ganzen Destillation unverändert (21% H_2O , 79% C_4H_9I). Mit Jodäthyl und Wasser beobachtet man ähnliche Erscheinungen; Siede-

punkt 66° ; Verhältniss der überdestillirenden Flüssigkeiten 3—4 $\frac{1}{2}$ H_2O , 97—96 $\frac{1}{2}$ C_2H_5I .)

Hr. A. Rosenstiehl berichtete über eine volumetrische Methode zur Bestimmung des Toluidin's in einem Gemenge von Toluidin und Pseudotoluidin, welche sich auf die ungleiche Löslichkeit der oxalsauren Salze der beiden Basen in Aether gründet. Das Oxalat des Toluidin's ist in alkoholfreiem Aether fast unlöslich, fällt daher beim Versetzen einer Toluidinlösung mit einer ätherischen Lösung von Oxalsäure nieder, und der Punkt, wo die Flüssigkeit nicht mehr durch die Säure gefällt wird, ist leicht zu erkennen.

Hr. A. Houzeau beschrieb einen sehr einfachen Apparat zur Bereitung des Ozon's. Derselbe besteht aus einer dünnwandigen und engen Glasröhre, von der Form der Röhren, welche zum Auffangen der Gase dienen, in deren Innerem sich ein 40—60 Ctm. langer Platindraht befindet, welcher am oberen Ende das Glas durchdringt und dort eingekittet oder eingeschmolzen ist. Das Rohr ist äusserlich mit einer Spirale von Kupferdraht umwunden. Leitet man durch dasselbe einen langsamen Strom Sauerstoff und setzt man die beiden Drähte mit den beiden Polen eines Inductionsapparates (2—3 Ctm. Funkenlänge) in Verbindung, so wird der Sauerstoff stark ozonisirt. Je nach Umständen enthält derselbe 60—120 Milligr. Ozon im Liter.

In der Sitzung der Academie vom 29. Januar machte Hr. C. de Coppet Mittheilungen über die übersättigten Lösungen des Chlornatriums.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 2. Februar.

Hr. Silva hat folgende Isopropyläther bereitet:

Ameisensäure Isopropyläther $CHO_2 \cdot C_3H_7$: durch Einwirkung von Jodisopropyl auf essigsaures Kupfer. Siedet bei 67° (Barometerstand 747mm.)

Isopropylcyanat $CON \cdot C_3H_7$, durch Einwirkung von Jodisopropyl auf cyansaures Silber. Siedet bei $74-75^{\circ}$.

Milchsäure Monoisopropyläther $C_3H_4(OH)O_2 \cdot C_3H_7$, durch Erhitzen von Milchsäure mit Isopropylalkohol; siedet bei $155-158^{\circ}$.

Milchsäure Diisopropyläther $C_3H_4O_3 \cdot (C_3H_7)_2$, durch Einwirkung von Jodisopropyl auf die Natriumverbindung des vorhergehenden Aethers, siedet bei $155-158^{\circ}$.

Hr. Lauth theilte im Namen der HH. Scheurer-Kestner und Meunier die Resultate ihrer Untersuchungen über die Verbrennungswärme der Braunkohlen mit.

Hr. Friedel hat in Gemeinschaft mit Hrn. Silva die Einwirkung des Chlors auf Jod- und Chlorisopropyl studirt; die im ersteren Falle von Linnemann beobachtete Bildung von Trichlorhydrin, welche von Berthelot bestritten worden, rührt nach Friedel und

Silva von einer Veranreinigung des angewandten Jodisopropyls mit Jodallyl her. Durch Einwirkung von Chlor auf Chlorisopropyl haben sie Methylchloracetol und Dichlorpropylen erhalten.

Hr. Ch. Girard hat die oben angeführten Versuche von Dusart und Bardi wiederholt und ist, wie vorauszusehen war, zu absolut negativen Resultaten gelangt.

Die HH. Lauth und Jungfleisch theilten Thatsachen mit, welche ebenfalls mit den Angaben von Dusart und Bardi im Widerspruche sind.

Academie, Sitzung vom 5. Februar.

Hr. G. Chancel berichtete über die Contraction einer Rohrzuckerlösung bei der Ueberführung in Invertzucker. Er hat dieselbe für verschiedene Concentrationen der Zuckerlösung bestimmt und gründet darauf ein neues Verfahren der Zuckeranalyse.

Academie, Sitzung vom 12. Februar.

Hr. D. Gernez verglich die Spectra der Untersalpetersäure, des Chloroxydes und der unterchlorigen Säure in Gasform und in Lösung. Das Spectrum der Lösung bietet keine Linien, sondern nur Intensitätsminima oder Maxima dar; letztere befinden sich an den Stellen, wo das Spectrum des Gases helle Streifen zeigt.

Academie, Sitzung vom 19. Februar.

Die HH. St. Pierre und Ed. Puchot haben versucht, Hydrate des normalen Propylalkohols zu bereiten. Das einzige Hydrat, welches ohne Zerlegung und bei constanter Temperatur siedet, besitzt keine einfache Zusammensetzung: es siedet bei $88,3^{\circ}$, enthält $29,4 \frac{1}{2}$ H_2O und entspricht folglich der Formel $C_3 H_8 O + 2,78 H_2 O$.

Kochsalz entzieht ihm $1,6 H_2 O$.

Enthält das der Destillation unterworfenen Gemenge mehr Wasser als obiger Formel entspricht, so bleibt im Destillationsgefäß reines Wasser; im entgegengesetzten Falle bleibt zuletzt Propylalkohol.

Hr. G. Tissandier hat die Einwirkung des Eisens bei heller Rothgluth auf Kohlensäure studirt; es bildet sich Kohlenoxyd und reines Eisenoxydul FeO . Dasselbe ist schwarz, krystallinisch und wird vom Magneten angezogen.

Nach Hrn. E. Duclaux ist die Bildung der Jodstärke eine physische; er begründet diese Annahme durch mehrere Versuche. Personne war schon vor 6 Jahren zu einem ähnlichen Resultate gelangt.

Nach den Versuchen von Hr. Blondlot bildet sich bei der Gährung der Milch ein eigenthümliches, alkoholisches Ferment, welches sich von dem Ferment der Hefe unterscheidet.

Academie, Sitzung vom 26. Februar.

Hr. E. Reboul hat in Fortsetzung seiner früheren Arbeiten die Einwirkung des Bromwasserstoffs auf Bromallyl studirt. Er ist dabei zu denselben Resultaten gelangt, wie Hr. G é r o m o n t (diese Berichte, IV. p. 548), von dessen Versuchen er sicherlich keine Kenntniss hatte. Er hat ein Mittel gefunden, das Bromid des normalen Propylen's fast allein zu erzeugen. Er leitet Bromwasserstoff in abgekühlten Allylalkohol bis zur vollständigen Sättigung und rectificirt die sich abscheidende Oelschicht. Dieselbe enthält Allylbromid und Trimethylenbromid, während Brompropylen fast gänzlich fehlt. Siedepunkt 162 bis 164°. Dichte bei 19° = 1,93.

Bibromtrimethylen giebt mit alkoholischem Kali bei 100° Bromallyl, welches sich seinerseits in Allyläthyläther umwandelt.

Academie, Sitzung vom 4. März.

Hr. D. Gernez beschreibt die Absorptionsspectra des Chlor's und Chlorjod's.

Hr. G. Bouchardat hat die Acetylverbindungen des Dulcit's studirt. Eisessig wirkt erst bei 180 · 200° auf Dulcit ein; Essigsäureanhydrid schon bei 136°; Chloracetyl in der Kälte. Ich führe kurz die erhaltenen Produkte auf.

Diacetin des Dulcit's $C_6 H_{12} (C_2 H_3 O)_2 O_6$. Krystallinische, bei 176° schmelzende Schuppen; ziemlich löslich in lauwarmem Wasser. Es ist rechtsdrehend; für die gelben Strahlen: $\alpha_g = + 0^\circ 47'$.

Diacetin des Dulcitan's $C_6 H_{10} (C_2 H_3 O)_2 O_5$, dicke, ölige Flüssigkeit; $\alpha_g = + 1^\circ 31'$.

Hexacetin des Dulcit's $C_6 H_8 (C_2 H_3 O)_6 O_6$. Kleine, weisse, bei 171° schmelzende Krystalle. Es ist wenig löslich, selbst in kochendem Wasser, ziemlich löslich in heissem Alkohol. Es sublimirt theilweise bei 200—220°, ändert aber seine physischen Eigenschaften. Die sublimirte Substanz ist harzartig, schmilzt zwischen 130 und 140° und ist bedeutend leichter löslich. Die Lösungen scheiden nach einiger Zeit wieder gewöhnliches Hexacetin ab. Dasselbe ist ohne Einwirkung auf die polarisirten Lichtstrahlen.

Tetracetin des Dulcitan's $C_6 H_8 (C_2 H_3 O)_4 O_5$. Weisse, harzartige, stark bittere Masse; sehr löslich in Alkohol, Aether, fast unlöslich in Wasser. Es ist rechtsdrehend $\alpha_g = + 6^\circ 31'$. Essigsäureanhydrid verwandelt es bei 180° in Hexacetin des Dulcit's.

Chlorpentacetin des Dulcit's $C_6 H_8 Cl (C_2 H_3 O)_5 O_5$ erhalten durch Einwirkung von Chloracetyl auf Dulcit. Es ist ein krystallinischer Körper, welcher durch Wasser und Alkohol in Salzsäure und *Pentacetin des Dulcit's* $C_6 H_9 (C_2 H_3 O)_5 O_6$ zerlegt wird. Die letztere Substanz gleicht sehr dem Hexacetin; sie schmilzt bei 165°.

Hr. Reboul berichtete über die Brom- und Chlorhydrate des Allylen's. Dieses Gas verbindet sich schon in der Kälte mit Bromwasserstoff und die Vereinigung ist bei Anwendung von sehr concentrirter Säure nach 5—6 Stunden vollendet. Das Additionsprodukt enthält neben einer geringen Menge Monobromhydrat C_3H_5Br , vorzugsweise Allylendibromhydrat $CH_3 \cdots CBr_2 \cdots CH_3$, welches bei $114-115^\circ$ siedet und mit dem Methylbromacetol von Linnemann identisch ist. Dichte bei $10^\circ = 1,875$.

Durch alkoholisches Kali wird es schwieriger zersetzt als Bibrompropylen, unter Bildung von Allylenmonobromhydrat $CH_3 \cdots CBr \cdots CH_2$. Letzteres ist mit dem gebromten Propylen isomer. Dichte bei $9^\circ = 1,39$; es siedet bei $48-49^\circ$ und giebt mit Brom ein bei 190° ohne Zersetzung siedendes Bromid $CH_3 \cdots CBr_2 \cdots CH_2Br$, während das Bromid des gebromten Propylen's bei $194-196^\circ$ unter theilweiser Zersetzung destillirt. Das Allylenmonobromhydrat verbindet sich schon in der Kälte rasch mit concentrirter Bromwasserstoffsäure und regenerirt so bei $114-115^\circ$ siedendes Bibromhydrat. Das gebromte Propylen dagegen vereinigt sich nur sehr langsam mit Bromwasserstoff und erzeugt ein Gemenge von Brompropylen und Allylendibromhydrat.

In diesen Thatsachen scheint mir ein Widerspruch zu liegen, der sich meiner Ansicht nach nur durch die Annahme erklären lässt, dass das aus Brompropylen durch alkoholisches Kali erzeugte gebromte Propylen ein Gemenge von zwei isomeren Substanzen ist; die eine $CH_3 \cdots CBr \cdots CH_2$, die andere $CH_3 \cdots CH \cdots CHBr$.

Das Allylen vereinigt sich mit Salzsäure, wenn auch bedeutend langsamer als mit Bromwasserstoff; bei Anwendung von möglichst concentrirter Säure erfordert die Vereinigung einige Tage. Es bildet sich vorzugsweise bei $69-70^\circ$ siedendes Allylendichlorhydrat, welches mit dem Methylchloracetol identisch ist, nebst einer geringen Quantität Allylenmonochlorhydrat.

Hr. Schlagdenhauffen legte eine Arbeit über den Glycerinäther der Brenztraubensäure, das Pyruvin $C_3H_5H_2(C_3H_3O_2)O_3$, vor. Dasselbe entsteht beim Erhitzen von Glycerin mit Weinsäure. Es bildet glänzende bei 78° schmelzende Blättchen, welche sich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform auflösen. Wasser zersetzt sie.

Es siedet unter Zersetzung bei 242° .

Chemische Gesellschaft, Sitzungen vom 16. Februar und 1. März.

Hr. Friedel machte eine lange Mittheilung über die isomeren Körper $C_3H_5Cl_3$, Untersuchungen welche er mit Hrn. Silva gemeinschaftlich unternommen hat.

Chlor reagirt bei gewöhnlicher Temperatur und unter Mitwirkung

der Sonnenstrahlen sehr langsam auf Chlorpropylen C_3H_5Cl ein; bei dem Siedepunkte des Letzteren ist die Reaction bedeutend rascher. Es bildet sich ein bei $120-121^\circ$ siedendes Trichlorid, auf das ich weiter unten zurückkommen werde, eine kleine Menge Trichlorid, welches bei 140° übergeht und dem endlich zwischen 150 und 160° ein Gemenge eines Tri- und Tetrachlorid folgt.

Die Reaction des Chlorjod's auf Chlorpropylen bei 170° ist viel einfacher; es entsteht das bei $138-140^\circ$ destillirende Trichlorid $C_3H_5Cl_3 = CH_3 \cdots CHCl \cdots CHCl_2$ und Trichlorhydrin bei 154° . Das bei 120° siedende Chlorid fehlt gänzlich. Das auf diese Weise erhaltene Trichlorhydrin giebt mit Wasser bei 170° Salzsäure und Glycerin, welches durch Ueberführen in Acrolein, Jodallyl und Jodisopropyl charakterisirt wurde.

Das Methylchloracetol $CH_3 \cdots CCl_2 \cdots CH_3$ wird unter Einwirkung der Sonnenstrahlen durch Chlor sehr leicht angegriffen. Wenn man die Vorsicht anwendet von Zeit zu Zeit zu destilliren und das vor 100° übergehende von neuem mit Chlor zu behandeln, so erhält man als Hauptprodukt ein mit dem Trichlorhydrin isomeres Chlorid, das Chlormethylchloracetol $CH_2Cl \cdots CCl_2 \cdots CH_3$, welches bei 122° siedet. Methylchloracetol wird im Schatten von Chlor nicht angegriffen; bei Gegenwart von Jod geht die Reaction, wenn auch langsam, vor sich, Chlorjod wirkt schon in der Kälte, rasch bei 100° in zugeschmolzenen Röhren. Das entstehende Produkt ist dasselbe wie oben. Das Chlormethylchloracetol entsteht auch durch Fixation von Chlor im Sonnenlicht auf gechlortes Propylen C_3H_5Cl . Alkoholisches Kali erzeugt mit dem Chlormethylchloracetol Propargyläther $C_3H_3 \cdot OC_2H_5$.

Durch Erhitzen des Chlormethylchloracetol's mit Wasser auf 160 bis 165° , bildet sich eine in Wasser lösliche noch nicht untersuchte Substanz nebst zwei isomeren Chloriden von der Formel $C_3H_4Cl_2$. Das eine siedet bei 80° ; Dichte $1,202$; das andere bei 92° ; Dichte $1,236$. Das Bromid des letzteren $C_3H_4Cl_2Br_2$ ist sehr beständig und siedet bei 205° .

Dieselben Chloride entstehen, das erstere jedoch in sehr geringer Menge, wenn Chlor im Schatten auf gechlortes Propylen einwirkt; in diesem Falle findet keine Addition von Chlor statt. Das bis 92° siedende Chlorid liefert mit alkoholischem Kali einen Aether von der Formel $C_3H_4Cl \cdot OC_2H_5$, Siedepunkt $108-113^\circ$. Dasselbe verbindet sich mit 2 Atomen Brom.

Die HH. Friedel und Silva haben noch die Einwirkung des benzoësauren Silber's auf das Bibromid des gechlorten Propylen's $CH_3 \cdots CClBr \cdots CH_2Br$ studirt, und einen Aether von der Formel $CH_3 \cdots CCl \cdots CH(C_7H_5O_2)$, der unter einem Druck von 15^m bei $140-145^\circ$ siedet, erhalten; derselbe fixirt 2 Atome Brom.

Die HH. Müntz und Le Bel haben den Farbstoff des Erdpech's

von Pechelbronn (Elsass) studirt. Derselbe, das Asphalten, stellte eine schwarze, bei 145° schmelzende Masse dar, welche in Alkohol und Aether unlöslich, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff dagegen löslich ist. Er ist nicht flüchtig und zersetzt sich in der Hitze.

Ein ägyptisches Erdpech hat eine ähnliche Substanz geliefert, die sich jedoch durch ihre Zusammensetzung von der vorhergehenden unterscheidet. Dieselbe enthält $11\frac{1}{2}\%$ Asche (grösstentheils aus Eisenoxyd bestehend, welches ihr durch Salzsäure nicht entzogen wird).

Hr. Coppet theilte Beobachtungen über die Krystallisationstemperatur der übersättigten Lösungen des schwefelsauren Natriums mit.

Hr. Grimaux bedient sich zur Darstellung von organischen Chlorverbindungen einer Lösung von Chlor in Chloroform (1 Kilogr. deselben löst nach vorläufigen Beobachtungen bei 0° 280 Gr. Chlor und bei 10° 250 Grm.) Diese Lösung verwandelt das Benzol in Hexachlorid $C_6H_6Cl_6$ und das Naphtalin in Tetrachlorid $C_{10}H_8Cl_4$, welche sehr leicht zu reinigen sind. Er setzt diese Untersuchungen fort.

Hr. Schützenberger hat seine vor 2 Jahren begonnenen Untersuchungen über die Einwirkung des Platinschwammes auf Phosphor-pentachlorid fortgesetzt. (Diese Berichte, III. p. 678 und 804). Er hat jetzt die Verbindung $PCl_3, PtCl_2$ krystallisirt erhalten und macht genauere Angaben über den Körper $P_2Cl_6, PtCl_2$, die aus beiden Chloriden entstehenden Säuren, sowie die entsprechenden Methyl- und Aethyläther, von denen einige sich durch ihre Krystallisationsfähigkeit auszeichnen. — Behandelt man die beiden Chloride direct mit Wasser, so findet eine tiefer eingreifende Zersetzung statt; man erhält alsdann aus $P_2Cl_6, PtCl_2$ den Körper $P_2H_5O_6, PtCl$, welcher bei 100° H_2O verliert und zu $P_2H_3O_5, PtCl$ wird.

Hr. Salet beschrieb das Spectrum des kürzlich erschienenen Nordlichts; die rothe Linie desselben entspricht einer atmosphärischen Linie; aber die grüne (Wellenlänge $\lambda = 557$) stimmt mit keiner Linie der bekannten Spectra überein.

Die im Meteoreisen von Lenarto eingeschlossenen Gase bestehen aus H und CO; Hr. Salet hat keinen Stickstoff darin gefunden.

Er führte noch die sonderbare Thatsache an, dass das Spectrum der grünen Flamme der organischen Chlorverbindungen keine anderen Streifen oder Linien enthält, als das Spectrum der Flamme der Glasbläserlampe. — Nach Hrn. Salet besteht das von Watts beschriebene Kohlenstoffspectrum aus dem Spectrum des Kohlenstoffs und demjenigen des Sauerstoffs.

Ausser den angeführten Thatsachen hat sich seit zwei Monaten in der Academie eine Discussion über die Theorie der Gährungerscheinungen zwischen Hrn. Pasteur und Hrn. Fremy erhoben, an

der sich auch die HH. Balard, Chevreul, Prével und Béchamp beteiligten. Die Auseinandersetzung dieser Verhandlungen, die übrigens fast keine neuen Thatsachen enthalten, würde zu weit führen.

60. R. Gerstl, aus London am 16. März.

In der vorwöchentlichen Sitzung der Chemischen Gesellschaft theilte Dr. Debus einiges über „Reduction von oxalsaurem Aethyloxyd durch Natriumamalgam“ mit. Durch Oxydation von Alkohol erhält man successive Glycol $C_2H_4 \cdot HO \cdot HO$, Glycolsäure $C_2H_4O_3$, Glyoxylsäure $C_2H_2O_3$, und endlich Oxalsäure $C_2H_2O_4$. Es liess sich nun vermuthen, dass man durch Behandlung von Oxalsäure mit einem reducirenden Mittel dieselben Verbindungen in umgekehrter Reihe erhalten würde. Dies, sowie Friedländer's Angabe, dass man durch Einwirkung von Natriumamalgam auf oxalsaures Aethyloxyd in Gegenwart von Alkohol eine neue einbasische Säure $C_2H_4O_4$ (Glycolinsäure) erhalte, veranlassten Dr. Debus einige Experimente in dieser Richtung zu machen. Vor allem wurde Friedländer's Versuch wiederholt. Zum Aethyloxalat mit dem dreifachen Gewichte Alkohols wurde so lange Natriumamalgam zugesetzt, bis die Mischung aufhörte sich zu erhitzen und teigig-zähe wurde; ein Molekül des Oxalats erfordert ein Molekül Amalgam. Das Produkt wurde mit viel Aether und ein wenig Wasser geschüttelt; es schied sich in zwei Schichten, — die untere enthielt die Natronsalze der Säuren, die in der Reaction entstanden waren, und die bei näherer Untersuchung sich als Weinstein- und Glycolsäure erwiesen. Mit Ausnahme einer blossen Spur von einer unkrystallisirbaren Säure war nichts weiter als die obigen zwei Säuren zu entdecken. In einem andern Versuch wurde weniger Natriumamalgam benutzt, — das Resultat war wie vorher. Das im Besitze des Verfassers befindliche, von Friedländer verfertigte glycolinsäure Natron erscheint seiner Krystallform nach identisch mit glycolsaurem Natron.

Herr A. H. Allen machte demnächst einige Bemerkungen über Metazinnsäure. Er fand, dass die durch Einwirkung von Salpetersäure auf metallisches Zinn entstehende Säure ziemlich leicht löslich ist in concentrirter Salzsäure und vollkommen löslich in concentrirter Schwefelsäure; aus der letzteren Lösung schlägt Wasser Zinnoxidhydrat nieder, und nicht, wie in den Lehrbüchern angegeben wird, Metazinnsäure, — nur wenn man die Flüssigkeit gekocht hat, bildet sich Metazinnsäure. Die Metazinnsäure geht beim Behandeln mit Schwefelsäure wahrscheinlich in schwefelsaures Zinnoxid über, welche Reaction für analytische Zwecke gut verwendbar ist; die schwefelsaure

Lösung kann durch Zusatz von Salzsäure verdünnt, und in solcher Lösung können durch Weinstein- und Ammoniak und ein Magnesiumsalz Phosphor- und Arsensäure leicht entdeckt werden; ohne dass das Zinn in irgend welcher Form niederfiele. Der Verfasser bemerkte sodann einiges über die Wirkung von Salpetersäure auf Legirungen, bestehend aus Gold und Zinn, und auf Cassiuspurpur, das er als ein Doppelsalz von zinn-saurem Zinnoxidul mit zinn-saurem Goldoxydul $Au_2SnO_3 \cdot SnSnO_3 + 4aq$ ansieht.

Oberst Yorke theilt mit, dass er die Menge des im Wasser der heißen Quellen von Wheal Clifford vorfindlichen Cäsiums bestimmt habe. In 1,000,000 Theilen jenes Wassers fand er 1.7 Theile Cäsium; das Dürkheimer Wasser enthält nach Bunsen bloß 0.17 Theile.

Mit den Notizen über die in der Royal Society zum Vortrag gekommenen chemischen Aufsätzen bin ich etwas im Rückstande geblieben. Hier sind die älteren Mittheilungen:

Hr. Gore „Ueber die Lösungs-fähigkeit flüssigen Cyans.“ Von 132 der Einwirkung flüssigen, wasserfreien Cyans ausgesetzten Körpern waren nur 14 löslich darin, — darunter Jod, Phosphor (weisser), Pikrinsäure, Rohrzucker, Chloralhydrat. In der Liste der unlöslichen finden sich die Oxyde und Salze der meisten Metalle.

Derselbe, „Ueber Fluorsilber.“ Es war dies die Fortsetzung früherer Mittheilungen*) über diesen Gegenstand. Die Einwirkung von Jod auf Fluorsilber in der Glühhitze liefert nicht freies Fluor, sondern Jodfluor und Jodsilber, nebst einem aus Jodsilber und Fluorsilber und Fluorplatin (durch Corrosion der Platingefässe entstanden) gebildeten Doppelsalze.

Mit reiner Kohle erhitzt, erleidet Fluorsilber keinerlei Veränderung. In einem Strom woblgetrockneten Leuchtgases rothglühend gemacht, wird es zu Metall reducirt unter Bildung von Fluorwasserstoffsäure und Tetrafluorkohlenstoff.

Flüssiges Cyan greift Fluorsilber nicht an; aber ein Strom trockenen Cyans über das mässig erhitzte Salz geleitet, gab metallisches Silber und entweder Fluorcyan oder Stickstoff und Tetrafluorkohlenstoff. In der wässrigen Lösung des Fluorsilbers bringt eingeleitetes Cyan einen Niederschlag hervor.

Im Kohlenoxyd- oder Kohlensäuregas zur Rothgluth erhitzt, bleibt das Fluorid unverändert; ein Gemenge beider Gase erzeugt in wässriger Lösung des Salzes einen braunen Niederschlag.

Bor wirkt auf rothglühendes Fluorsilber nicht ein; Borsäure aber zersetzt es mit Heftigkeit. Weder das Metall, noch die Säure verändern wässrige Lösungen des Fluorids.

Silicium (krystallinisch) zersetzt geschmolzenes Fluorsilber unter

*) Diese Berichte, III. 88, und IV. 181.

Freiwerden von Fluorsilicium; ebenso zerlegt es eine wässrige Lösung des Silbersalzes, — es scheiden sich Krystalle metallischen Silbers aus.

Durch Schwefel wird Fluorsilber in geschmolzenem Zustande unter Bildung von Fluorschwefel und Schwefelsilber rasch zersetzt. Schweflige Säure wirkt nicht ein auf das Silbersalz.

Das obengenannte Jodfluor ist eine flüchtige, farblose Flüssigkeit, welche Glas schon bei gewöhnlicher Temperatur angreift, aber auf Quecksilber und Platin keinen Einfluss hat, auf letzteres wenigstens nicht bei Rothgluth, wohl aber in höherer Temperatur. Es raucht an der Luft, wird durch Wasser mit Heftigkeit in Fluorwasserstoff- und Jodsäure zerlegt, löst Jod und bräunt Paraffin.

Das Schwefelfluor ist ein schweres, farbloses, bei 0° Temperatur und unter gewöhnlichem Drucke noch uncondensirtes Gas. Es raucht an der Luft und greift Glas leicht an.

Dr. Stenhouse „Ueber Chlor- und Bromsubstitutions-Producte des Orcins.“ Eine kurze Notiz über einige dieser Körper ward vom Verfasser früher schon gegeben und fand Erwähnung in diesen Blättern.*) Die bequemste Weise Pentachlororcins darzustellen besteht im Mischen von 4 Theilen chlorsaurem Kali mit 2 Theilen Orcin — dieses gelöst in 7 Theilen Salzsäure — und Eintragen der Mischung in 35 Theile Salzsäure von 1.17 spec. Gew. Pentachlororcin krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in grossen, farblosen Prismen, welche bei 120° bis 125° schmelzen. Es löst sich in warmer Salpetersäure, aus welcher es beim Abkühlen unverändert herauskrystallisirt.

Eine dem Pentachlorid entsprechende Bromverbindung, $C_7H_3Br_5O_2$, wurde durch Einwirkung von überschüssigem Brom auf Orcin erhalten. Das Pentabromorcinschmilzt bei 120°, ist löslich, wie die Chlorverbindung, in Schwefelkohlenstoff und in Salpetersäure. Durch Jodwasserstoffsäure wird es zu Tribromorcins reducirt.

Beim Behandeln von Resorcins mit chlorsaurem Kali und Salzsäure bildete sich Pentachlorresorcins $C_6HCl_5O_2$. Das reine Product ist farblos, krystallisirt in glänzenden Täfelchen oder flachen Prismen, und schmilzt bei 92.5°. Die entsprechende Bromverbindung, $C_6HBr_5O_2$, wurde durch Eintragen von Resorcinslösung in eine Mischung von Brom und Wasser erhalten. Das Pentabromresorcinschmilzt bei 113.5°. Mit Jodwasserstoffsäure behandelt liefert es eine in Nadeln krystallisirende, farblose Verbindung, wahrscheinlich Tribromresorcins.

Dr. Stenhouse meint, dass die Bildung der obenerwähnten Verbindungen, zumal das directe Ersetzen von fünf Wasserstoffatomen durch Brom im Resorcins, das in seinen Reactionen so ähnlich dem

*) Diese Berichte, IV. 629.

Orcin sich verhalte, der Ansicht Kekulé's widerspreche, der zu Folge Orcin ein Dihydroxyl-Abkömmling des Benzols wäre.

Derselbe, „Ueber Fucusol.“ In einer früher veröffentlichten Abhandlung*) über Furfurol erwähnt Dr. Stenhouse einer von ihm aus einigen Fucus-Arten gewonnenen, von ihm Fucusol genannten Substanz. Er hat die Untersuchung dieses Körpers wieder aufgenommen und ausgedehnt. Beim Kochen von Seetang mit sehr verdünnter Schwefelsäure (Wasser mit 3 pCt. Säure) wird eine, der von Gudkow aus Kleie erhaltenen Verbindung**) ähnliche Substanz gewonnen. Destillirt man die letztere mit Schwefel- oder Salzsäure, so bildet sich Fucusol. Schon in der ersten Mittheilung hat Verfasser die Verschiedenheit in den physikalischen Eigenschaften von Furfurol und Fucusol hervorgehoben. Im Laufe der Wiederholung der früheren Arbeiten hat Verfasser nun auch Fucusanilin, die dem Furfuranilin analoge Verbindung, dargestellt.

Wie bekannt, liefert Furfurol mit Wasser und Silberoxyd gekocht, metallisches Silber und pyroschleimsaures Silberoxyd. Bei ähnlicher Behandlung des Fucusols wurde ebenfalls metallisches Silber niedergeschlagen und ein Silbersalz gewonnen, dessen Säure bei der Analyse zur Formel $C_3H_4O_3$ führende Zahlen gab. Diese Säure ist isomer mit Pyroschleimsäure und wird von Dr. Stenhouse als β Pyroschleimsäure bezeichnet. Sie krystallisirt in kleinen, rhombischen Tafeln und schmilzt bei 130° ; die α Säure (aus Furfurol) krystallisirt in flachen Nadeln und ihr Schmelzpunkt ist 133° . Das Silbersalz der β Säure differirt gleichfalls in der Krystallform von der entsprechenden Verbindung der α Säure.

Dr. Dupré, „Ueber Elimination des Alkohols aus dem thierischen Organismus.“ Eine Reihe von Experimenten hat zu den folgenden Ergebnissen geführt:

Es wird etwas Alkohol im Urin und im Athem eliminirt, allein die Menge desselben ist ein nur äusserst geringer Bruchtheil des in den Körper eingeführten Alkohols.

Die Menge des eliminirten Alkohols wird nicht, auch durch noch so lange fortgesetzte Alkoholdiät vermehrt, — was wohl auf den vollständigen Verbrauch der täglich eingenommenen Weingeistmenge deutet.

Die Eliminirung des Alkohols hört in 9 bis 24 Stunden nach der letztgenommenen Portion auf.

Im Verlaufe dieser Versuche hat der Verfasser gefunden, dass im Harne von Personen, die schon sehr lange Zeit keinerlei weingeistiges Getränk genommen hatten, ein Körper existirt, der alle bekannten Reactionen des Alkohols giebt, ohne dennoch dies zu sein. Dass

*) Phil. Trans. Jahrg. 1850. S. 467.

**) Zeitschr. Chem. 1870. S. 360.

im Harn des Menschen und einiger Thiere eine die Jodoform-Reaction liefernde Substanz sich vorfindet, hat schon Lieben gezeigt. Es scheint zwischen diesem Körper und Alkohol eine Art von Beziehung zu herrschen. In der ersten Zeit nach einer eingestellten Alkoholdiät ist die Menge der Substanz eine sehr geringe; erst nach fortgesetzter Enthaltbarkeit von Alkohol erreicht die innerhalb einer gewissen Periode ausgeschiedene Menge ihr normales Maass.

Hr. Tomlinson, „Ueber die Einwirkung niedriger Temperaturgrade auf übersättigte Lösungen von Glaubersalz.“ Viele in Temperatur und anderen Bedingungen verschiedene Experimente haben zu variirenden Krystallformen und zu, verschiedene Mengen Krystallwassers enthaltenden Verbindungen geführt. Eine dieser letzteren, gewonnen aus dem mit 10 Molekülen Wassers krystallisirenden Salze, wird vom Verfasser für ein neues Hydrat angesehen; ihre Wassermenge konnte nicht bestimmt werden, da dieselbe von niedriger Temperatur, Abschluss von atmosphärischem Staube u. dergl. — Bedingungen, unter denen sie entsteht — abhängt.

61. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

1776. B. Tanner, New-Brighton. „Darstellung von Superphosphat.“
Datirt 7. Juli 1871.

Phosphorsaurer Kalk wird nach einer der üblichen Weisen in Superphosphat übergeführt.

1783. A. Tibbitts und E. Fullwood, London. „Künstliches Pflastermaterial.“
Datirt 7. Juli 1871.

Gemisch von Theer, oder einem andern bituminösen Körper, mit Sand, gepulverter Eisenschlacke, Gyps, Kalk- und Natronabfällen von Seifen und Sodafabriken, Salz und Schwefel, in variirenden Verhältnissen.

1795. R. Skinner, San Francisco, Ver. Staaten. „Künstliche Bausteine.“
Datirt 8. Juli 1871.

Gemenge von bituminösen Substanzen und Kalkstein, Dolomit und dergleichen werden erhitzt, in Formen gebracht und grossem Drucke ausgesetzt.

1801. J. A. Wanklyn, London, und W. Eassie, Hendon.
„Milch - Präservation.“
Datirt 10. Juli 1871.

Der zu bewahrenden Milch wird Glycerin, Glycol oder Mannit zugesetzt, die Flüssigkeit dann zu Honigdicke eingedampft und in Zinnbüchsen eingeschlossen.

1834. A. Tessier, Grandville, Frankreich. „Sodabereitung aus Kelp“.
Datirt 13. Juli 1871.

Das eingesammelte Rohmaterial wird ausgekocht, dann gepresst und nun erst verbrannt. Die Asche wird nach gewöhnlicher Weise behandelt.

1837. W. G. Valentin, College of Chemistry, London.
„Peroxydation von Manganoxyd“.
Datirt 13. Juli 1871.

Das aus den Rückständen bei der Chlorbereitung wiedergewonnene Manganoxyd kann in Hyperoxyd übergeführt werden, wenn man das in, freies Alkali oder ein alkalisches Ferro- oder Ferricyanid enthaltendem Wasser suspendirte Manganoxhydrat mit atmosphärischer Luft, kalt oder heiss, in Berührung bringt.

1839. W. Riddell, London. „Verarbeitung von Holzfaser zu Papierbrei“.
Datirt 14. Juli 1871.

Das zu Fasern getheilte Holz wird in Wasser erweicht, dann in verschlossenen Gefässen mit Chlorgas behandelt, zerstampft, in einem Bade von Chlorkalk gebleicht, und schliesslich in klarem Wasser gewaschen.

1842. J. R. Croskey, London. (Für A. M^c Kinley, New-York.)
„Material für Pflasterung, Bedachung u. s. w.“
Datirt 14. Juli 1871.

Das Material für obige Zwecke wird durch Mengen von Harzen, Kalk (Rückstände aus Gasfabriken), Lehm und dergl. und Erhitzen der Mischung erhalten.

1846. A. M. Clark, London. (Für F. Baker, New-York.)
„Heilmittel gegen Krebs“.
Datirt 14. Juli 1871.

Das Mittel ist die Rinde der in Südamerika einheimischen Pflanze Cundurango, welche gepulvert und als Pulver verwendet wird, oder aus welcher man durch Wasser und Alkohol ein geeignetes Extract erhalten kann.

1851. J. T. Way, London. „Bereitung von löslichem phosphorsaurem Kalk“.
Datirt 14. Juli 1871.

Natürliche, unlösliche Phosphate werden durch Behandlung mit Salzsäure in Chlorphosphate übergeführt. Das dabei sich bildende Chlorcalcium wird in schwefelsauren oder phosphorsauren Kalk verwandelt durch Zusatz einer der respectiven Säuren.

1853. J. H. Johnson, London. (Für W. Adamson, Philadelphia, Ver. Staaten.) „Papierbrei aus Pflanzenfaser“.
Datirt 15. Juli 1871.

Holzfaser und dergleichen Material wird mit Aether, Benzol, Gasolin oder sonst einem der flüchtigen Destillationsprodukte von Kohle, Petroleum oder Bitumen behandelt. Die in dem Kohlenwasserstoff gelösten Harze u. s. w. sind für manche Zwecke verwondbar. Die so gereinigte Holzfaser ist mit Vortheil für Papierbereitung brauchbar und diese Präparirungsmethode soll billiger sein als die üblichen.

1857. F. J. Evans, Brentford. „Reinigung von Leuchtgas“.

Datirt 15. Juli 1871.

Das zu reinigende Gas passirt Kammern, in denen es mit überhitztem Dampfe in Berührung kommt, durch welchen die Schwefelverbindungen des Gases unter Bildung von Schwefelwasserstoff zerlegt werden. Dieses wird dann durch die gewöhnlichen Reinigungsmethoden entfernt.

1879. J. Casthelaz, Manchester, und C. Depouilly, Paris.

„Appretur - Material“.

Datirt 19. Juli 1871.

Schellack, Copal, oder sonst ein harziger Gummi in Ammoniak gelöst, werden mit Wasser verdünnt und die Lösungen einzeln oder gemischt zur Verwendung gebracht.

1901. S. S. Robson und G. Berwick, Sunderland.

„Schutzcomposition für Holz u. s. w.“

Datirt 20. Juli 1871.

Carbolsäure zusammengerieben mit Theer, Thon, Kalk, Kies, Eisenoxyd und weissem Arsenik.

1908. H. Deacon, Warrington. „Darstellung von schwefelsauren Alkalien, Chlor und Bleichkalk.“

Datirt 21. Juli 1871.

Schwefelsäureanhydrid in Dampfform, mit Luft oder Sauerstoff gemengt, wird über erhitztes Chlornatrium oder Chlorkalium geleitet, wodurch die entsprechenden Sulfate sich bilden und Chlor in Freiheit gesetzt wird.

1917. J. Fordred, London. „Reinigung von Hefe“.

Datirt 21. Juli 1871.

Die Hefe wird mit Wasser durcheinandergelührt, dann durch Tücher gepresst, die abgelaufene Flüssigkeit mit Boraxlösung versetzt und das dadurch abgeschiedene Gerinnsel ausgepresst. Diese Operation wird wiederholt ein- bis zweimal, und schliesslich entfernt man allen Borax aus der Hefe durch Waschen in klarem Wasser.

1918. W. Hunt, Normanton, England. „Darstellung von chloresurem Kali“.

Datirt 21. Juli 1871.

Man lässt verdünntes Chlorgas in einem Schachte aufwärts steigen, in welchem über auf einander getürmte Ziegel Kalkmilch, oder eine Mischung von Kalkmilch und Chlorkaliumlösung herab tröpfelt. Wird blos Kalkmilch in Verwendung genommen, so erhält man chloresuren Kalk und dieser liefert beim Kochen mit Chlorkalium chloresuren Kalk; ist die Kalkmilch mit Chlorkalium vermengt, so gewinnt man unmittelbar chloresures Kali, das durch Auskrystallisiren getrennt wird.

1920. J. Hargreaves und T. Robinson, Widnes. „Fabrikation von Schwefelsäure und schwefelsauren Salzen“.

Datirt 21. Juli 1871.

Zweck dieses Verfahrens ist, Schwefelsäure und Salze derselben aus den sogenannten Alkaliabfällen zu erzeugen. Diese Abfälle werden, nach vorheriger Tren-

nung von groben mechanischen Beimengungen, mit einer Lösung von Chlorcalcium vermischt, und diese Mischung in verschlossenen Gefässen durch Salzsäure zerlegt. Es entsteht hierbei Schwefelwasserstoff, der dann in gewöhnlicher Weise zu Schwefelsäure verbrannt wird.

Um schwefelsaure Alkalien darzustellen wird Schwefelsäuredampf über erhitztes Chlornatrium oder Chlorkalium geleitet.

Nächste Sitzung: Montag, 25. März.

Sitzung vom 25. März 1872.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden gewählt:

1) als einheimische Mitglieder

die Herren:

Th. Gross, Dr. phil.)
K. Heumann)
R. Paul) Berlin;
H. Römer)

2) als auswärtige Mitglieder

die Herren:

K. Birnbaum, Professor, Karlsruhe,
Caspary, Dr. phil., Trier,
E. Dahl, stud. chem., Giessen,
W. Ehrhard, stud. chem., Giessen,
K. Hoffmann, Oppenheim a. Rhein,
Klimenko, Assistent, Odessa,
Paulcke, Apotheker, Leipzig,
W. Thorp, London.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

Prof. Dr. Goppelsröder: Ueber die Chemie und Prüfung
der Kuhmilch (vom Verf.)

Mittheilungen.

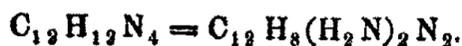
62. Julie Lermontoff aus Moskau: Ueber die Zusammensetzung des Diphenins.

(Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CII.; vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

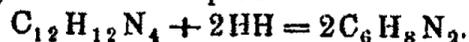
Vor etwa fünfundzwanzig Jahren haben Gerhardt*) und Laurent einen Körper beschrieben, den sie durch Amidirung des dinitrirten Azobenzols erhalten hatten. Sie nannten diesen Körper, wel-

*) Gerhardt und Laurent, Ann. Chem. Pharm. LXXV. 76.

cher basische Eigenschaften besitzt, Diphenin und ertheilten ihm die aus der Bildungsweise gegebene, aber auch durch einige Analysen gestützte Formel

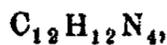


Das Diphenin ist seit jener Zeit kaum mehr Gegenstand der Untersuchung gewesen; die einzige Angabe, welche ich noch über diese Verbindung finde, rührt von Hrn. Prof. Hofmann*) her, welcher beobachtete, dass sich das Dinitroazobenzol bei der fortgesetzten Einwirkung des Ammoniumsulfids in β -Phenylendiamin verwandelt. Hiernach scheint das Diphenin nur ein Uebergangsprodukt zu sein. Die Erscheinung erklärt sich ganz einfach: man braucht in der That dem Moleküle des von Gerhardt und Laurent beschriebenen Körpers nur noch 2 Moleküle Wasserstoff zuzuführen, um das Diphenin in 2 Moleküle Phenylendiamin zu spalten.

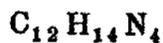


Zur Zeit als die französischen Chemiker diese Frage bearbeiteten, lag kein Grund vor, die Richtigkeit der von ihnen gegebenen Formel zu bezweifeln; noch waren nur sehr wenige Fälle directer Wasserstoffaddition bekannt geworden. Nach den heute vorliegenden Erfahrungen aber gehört diese directe Wasserstoffaufnahme zu den gewöhnlichsten Erscheinungen; es braucht nur an die Umwandlung des Azobenzols selbst in Hydrazobenzol und Benzidin erinnert zu werden.

Es musste sich daher ganz naturgemäss die Frage aufwerfen, ob nicht auch das von Gerhardt und Laurent entdeckte Diphenin eine Hydroverbindung sei, deren Zusammensetzung nicht durch die Formel



sondern durch die Formel



ausgedrückt werde. In anderen Worten: es musste zweifelhaft erscheinen, ob Gerhardt und Laurent ein diamidirtes Azobenzol oder ein diamidirtes Hydrazobenzol in Händen gehabt haben.

Für die Versuche, welche zur Entscheidung dieser Frage angestellt wurden, ist das Diphenin genau nach dem von Gerhardt und Laurent eingehaltenen Verfahren bereitet worden. Ich will die Zeit der Gesellschaft nicht für die Mittheilung der Details dieser Operationen in Anspruch nehmen und nur bemerken, dass, wenn man reines Dinitroazobenzol mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium im Kolben mit Rückflusskühler kocht, bis keine Schwefelausscheidung mehr stattfindet, das Diphenin mit allen Eigenschaften, welche ihm die französischen Chemiker zuschreiben, erhalten wird. Versetzt man die vom Schwefel abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit mit Wasser, so scheidet sich die Base als gelbe krystallinische Masse aus,

*) Hofmann, R. Soc. Proc. XII, S. 644.

welche an der Luft etwas dunkelt, ohne sich aber wesentlich zu verändern. Man löst nunmehr in Salzsäure, wodurch eine tiefroth gefärbte Flüssigkeit entsteht, die mit Ammoniak versetzt, das Diphenin als gelbes Krystallpulver fallen lässt, welches nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, das Diphenin im Zustande der Reinheit darstellt.

Das reine Diphenin ist in kaltem Wasser schwer, in warmem Wasser ziemlich leicht löslich, in Alkohol sowohl wie in Aether löst es sich mit Leichtigkeit. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 145° .

Die Analyse zeigt nun ganz unzweifelhaft, dass das Diphenin 2 Atome Wasserstoff mehr enthält, als Gerhardt und Laurent darin angenommen haben. Ich stelle die Versuchszahlen mit den berechneten Werthen der beiden Formeln zusammen.

	Theorie.		Versuch.	
	$C_{12}H_{12}N_4$	$C_{12}H_{14}N_4$	I.	II.
Kohlenstoff	67.92	67.28	67.1	67.5
Wasserstoff	5.66	6.53	6.6	6.57

Das Diphenin wird durch diese Versuche als eine Hydroverbindung charakterisirt und es schien nicht unwahrscheinlich, dass man hier zwei Modificationen, eine veränderliche und eine stabile, dem Hydrazobenzol und dem Benzidin entsprechend, zu unterscheiden habe. Erstere hatte man in dem directen Produkt der Einwirkung des Schwefelammoniums auf das Dinitroazobenzol, letztere in der mit Säure behandelten Substanz zu suchen.

Ich habe beide Produkte sorgfältig mit einander verglichen, ohne eine Verschiedenheit beobachten zu können, muss also annehmen, dass in diesem Falle die direct gebildete Substanz durch die Einwirkung von Säuren keine weitere Veränderung mehr erleidet.

Das Diphenin bildet ein Reihe sehr schön krystallisirter Salze. Da es sich darum handelte, noch weitere Beläge für die wasserstoffreichere Formel der Base zu gewinnen, so habe ich einige dieser Verbindungen dargestellt und analysirt.

Das *salzsaure Salz*, erhalten durch Auflösen der Base in Salzsäure krystallisirt in kleinen rothen Schuppen, welche unter dem Mikroskop als Agglomerat von Nadeln erscheinen. Es ist schwer löslich in Wasser, noch schwerer in concentrirter Salzsäure. Die wässrige Lösung wird durch concentrirte Salzsäure krystallinisch gefällt. Es hat die Zusammensetzung



	Theorie.		Versuch.
	$C_{12}H_{12}N_4 \cdot 2HCl$	$C_{12}H_{14}N_4 \cdot 2HCl$	
Kohlenstoff	50.52	50.17	50.21
Wasserstoff	4.91	5.50	5.52

Das *salpetersaure Salz* gleicht der salzsauren Verbindung; es krystallisirt in rothen Nadeln, die etwas löslicher sind.

Es enthält



wie folgende Zahlen zeigen:

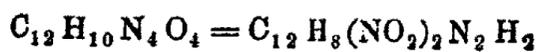
	Theorie.		Versuch.
	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4 \cdot 2\text{HNO}_3$	$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{N}_4 \cdot 2\text{HNO}_3$	
Kohlenstoff	42.46	42.32	42.28
Wasserstoff	4.14	4.7	4.77

Die Analyse der Salze bestätigt also die Formel, welche sich aus der Untersuchung der Base selber ergeben hatte. Ich bin aber im Stande, noch einige weitere Beobachtungen mitzutheilen, denen man vielleicht noch grössere Beweiskraft beilegen wird, als den oben angeführten Zahlen.

Behandelt man Dinitroazobenzol statt mit heissem mit kaltem Schwefelammonium, so bildet sich kein Diphenin, sondern eine neue Verbindung. Die Flüssigkeit, welche im ersten Augenblick beinahe schwarz erscheint, nimmt bald eine hellere Farbe an und aus der klaren Flüssigkeit scheidet sich ein gelbes krystallinisches Pulver aus, welches man durch Waschen mit kaltem Alkohol und durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol leicht rein erhalten kann.

Die neue Substanz krystallisirt in gelben Nadeln, welche mitunter ziemlich grosse Dimensionen annehmen. Sie sind in Wasser völlig unlöslich und lösen sich selbst in siedendem Alkohol nur sehr spärlich auf; mit den Säuren, in denen die Substanz gleichfalls unlöslich ist, geht sie keine Verbindung ein. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 220° .

Die Analyse ergab, dass sich die durch die Einwirkung des Schwefelammonium auf das Binitroazobenzol in der Kälte gebildete Substanz von letzterem Körper nur durch einen Mehrgehalt von 2 Atomen Wasserstoff unterscheidet und daher das Hydrodinitroazobenzol darstellt. Die Formel



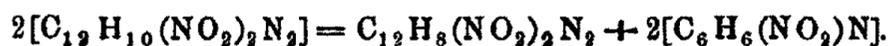
verlangt folgende Werthe

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
Kohlenstoff	52.56	52.5	51.9
Wasserstoff	3.6	4.02	4.12

Das Dinitroazobenzol verhält sich also bei der Einwirkung kalten Schwefelammoniums gerade so wie das Azobenzol selbst, welches, wie bekannt, ebenfalls 2 Atome Wasserstoff fixirt und in Hydrazobenzol übergeht. Durch Oxydationsmittel, Salpetersäure, Chromsäure u. s. w. werden diese beiden Wasserstoffatome gerade so wie beim Hydrazo-

benzol mit Leichtigkeit wieder entfernt, indem Dinitroazobenzol zurückgebildet wird. Diese Rückbildung erfolgt auch schon beim einfachen Erwärmen über den Schmelzpunkt hinaus. Die Reaction verläuft alsdann vollkommen analog der von Hrn. Prof. Hofmann bei dem Hydrazobenzol beobachteten, welches sich bei der Destillation in Azobenzol und Anilin spaltet.

Das Hydrodinitroazobenzol wird bei der Destillation vollkommen zersetzt. Erhitzt man es aber längere Zeit auf eine zwischen 220° und 250° liegende Temperatur, so hat es sich in ein Gemenge von Dinitroazobenzol und Nitranilin zerlegt.



Um beide Substanzen von einander zu trennen, braucht man nur die geschmolzene Masse mit heissem Wasser oder besser mit verdünnter Salzsäure auszuziehen. Der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt, zeigt alle Eigenschaften des Dinitroazobenzols. Wird die salzsaure Lösung eingedampft und mit Ammoniak versetzt, so scheiden sich schöne gelbe Nadeln von Nitranilin aus. Das so erhaltene Nitranilin ist identisch mit dem von Hofmann und Muspratt aus dem Dinitrobenzol erhaltenen, welches bei 110° schmilzt.

Es konnte nicht bezweifelt werden, dass sich das Hydrodinitroazobenzol beim Kochen mit Schwefelammonium alsbald zu Diphenin amidiren werde. Ich habe aber diesen Uebergang noch durch einen besonderen Versuch constatirt. Er erfolgt womöglich noch leichter als die Umwandlung der nicht hydrirten Dinitroverbindung.

Ich habe bei dieser Gelegenheit auch noch einmal die Bildung des β -Phenylendiamins beobachtet. Sowohl das Dinitroazobenzol, als auch die Hydroverbindung, als endlich das Diphenin, mit Schwefelammonium in zugeschmolzener Röhre einige Stunden lang auf 100° erhitzt, werden vollständig in β -Phenylendiamin übergeführt.

Wir haben hier also den bemerkenswerthen Fall, dass dasselbe Agens, je nach den Bedingungen seiner Anwendung, drei ganz verschiedene Produkte liefert.

Bei gewöhnlicher Temperatur auf das Dinitroazobenzol einwirkend, veranlasst das alkoholische Schwefelammonium einfach die Hydrirung der Verbindung zu Hydrodinitroazobenzol; in der Siedehitze gesellt es zu der Hydrirung noch die Amidirung, es entsteht Diphenin; bei dem Siedepunkte des Wassers endlich unter Druck werden noch zwei weitere Wasserstoffatome aufgenommen, indem sich das Molekül des Diphenins in 2 Moleküle β -Phenylendiamin spaltet.

Noch mag hier schliesslich erwähnt werden, dass eine Substanz von der Zusammensetzung des Diphenins, wie sich dieselbe aus meinen Versuchen ergibt, bereits bekannt ist. Es ist dies die von Hrn.

Haarhaus*) durch die Einwirkung des Natriumamalgams auf das Nitranilin erhaltene Base, welche derselbe unter dem Namen Hydroazoanilin beschrieben hat. Als ich meine Untersuchung begann, hegte ich einen Augenblick die Erwartung, es möchten sich Diphenin und Hydrazoanilin bei genauerer Untersuchung als identisch erweisen. Dem ist aber nicht so, ich habe das Hydrazoanilin in grösserer Menge dargestellt, so dass ich im Stande war, seine Eigenschaften mit denen des Diphenins genau zu vergleichen. Beide Substanzen, obwohl von gleicher Zusammensetzung, zeigen was Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnisse, namentlich aber was die Eigenschaften der Salze anlangt, die grössten Verschiedenheiten. Unter der Einwirkung des Schwefelammoniums in zugeschmolzener Röhre verwandelt sich übrigens das Hydrazoanilin ebenfalls in β -Phenylendiamin.

63. Julius Strakosch: Zur Geschichte des Benzidins.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CIII; vorl. von Hrn. A. W. Hofmann.)

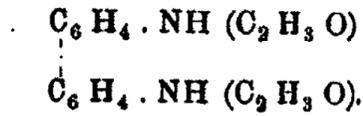
In der Absicht, die Reihe der noch immer sehr unvollkommen bekannten hoch amidirten Kohlenwasserstoffe zu vervollständigen, habe ich einige Versuche gemacht ein amidirtes Benzidin, oder wenn man will ein höher amidirtes Diphenyl darzustellen. Obwohl ich das angestrebte Ziel nicht erreicht habe, so erlaube ich mir doch auf einige im Laufe der Untersuchung beobachtete, noch nicht studirte Abkömmlinge des Benzidins aufmerksam zu machen.

Um das Benzidin höher zu amidiren, musste zuerst ein Nitroprodukt dieser Base dargestellt werden.

Behandelt man Benzidin direct mit rauchender und selbst gewöhnlicher Salpetersäure, so erhält man wohl Oxydationsprodukte des Diphenyls aber kein Nitroderivat der Base. Die Darstellung eines Nitrokörpers bietet aber keine Schwierigkeit, wenn man, wie dies bei der Nitrirung des Anilins geschieht, vor der Einwirkung der Salpetersäure, die Acetgruppe in den Amidorest des Benzidins einführt. Reines Benzidin wird in einem Kolben mit aufrecht stehendem Kühler längere Zeit, etwa zwei Stunden lang, mit Eisessig zum Sieden erhitzt. Das Benzidin löst sich auf, und nach und nach scheiden sich schon in der Hitze Nadeln einer neuen Verbindung aus. Wenn diese Auscheidungen reichlicher zu werden beginnen, wird die Operation unterbrochen, worauf beim Abkühlen die ganze Flüssigkeit zu einem Magma von Krystallen erstarrt. Diese Krystalle zeigen, wenn das Benzidin nicht ganz rein war, eine violette bis grüne Färbung.

*) Haarhaus, Ann. Chem. Pharm. CXXXV, 164.

Zur Entfernung des Farbstoffs werden sie mit Aether gewaschen, und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise gereinigt, wurde der Körper analysirt und erwies sich als das erwartete Acetbenzidin,



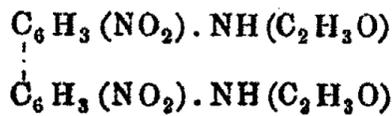
Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
Kohlenstoff	70.9	70.63	70.54
Wasserstoff	5.96	6.25	6.3.

Das Acetbenzidin krystallisirt in weissen Nadeln, es löst sich in siedendem Alkohol und Aether ziemlich leicht, in Wasser, selbst siedendem, ist es unlöslich. Die Verbindung ist sehr beständig, denn stärkere Säuren setzen die Essigsäure viel weniger leicht in Freiheit als beim Acetanilid.

Bei höherer Temperatur ist es sublimirbar, aber nicht ohne theilweise Zersetzung; es ist nicht destillirbar. Der Schmelzpunkt liegt über 300°.

Wird die Acetverbindung mit kalter rauchender Salpetersäure behandelt, so erfolgt sehr leicht Nitrirung; der Körper geht in Lösung und es fällt alsdann auf Zusatz von Wasser ein hellgelbes Pulver aus, welches in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol und Aether ziemlich löslich ist. Zur Reindarstellung wird das Pulver sorgfältig mit Wasser gewaschen und alsdann in heissem Alkohol gelöst, aus dem es sich beim Erkalten krystallinisch ausscheidet. Die Substanz ist sublimirbar, der Schmelzpunkt liegt über 300°. Die Analyse gab Zahlen, welche den Körper als Dinitroacetbenzidin

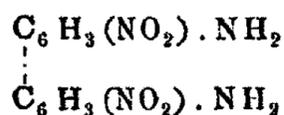


charakterisiren. In der That liefert er denn auch beim Kochen mit concentrirter Kalilösung Dinitrobenzidin.

Die Umwandlung der Nitroacetverbindung geht glatt von Statten. Das Ende der Reaction ist durch den Umschlag der Farbe von Gelb in Roth deutlich zu erkennen. Da die Nitroverbindung in Kali fast unlöslich ist, so lässt sie sich leicht von der überschüssigen Kalilauge und dem gebildeten Kaliumacetat trennen. Die so erhaltene Nitrobase ist hellroth, mikrokrystallinisch, nicht in Wasser, wohl aber in siedendem Alkohol und Aether löslich; sie setzt nach längerem Stehen aus alkoholischer Lösung grössere kantharidenartig schillernde Krystalle ab.

Die beste Reinigungsmethode des Dinitrobenzidins beruht auf der Darstellung eines salzsauren Salzes, welches durch Lösen des Nitrokörpers in heisser concentrirter Salzsäure erhalten wird; die fremden Beimengungen bleiben ungelöst zurück. Nach kurzer Zeit krystallisirt das salzsaure Salz in glänzenden dunkelgelben Krystallblättchen aus; sie müssen unter dem Recipienten der Luftpumpe getrocknet werden, da Wasser, Wärme und Alkalien sofortige Zersetzung und Rückbildung von Dinitrobenzidin zur Folge haben. Beim Behandeln des Salzes mit Ammoniak fällt Dinitrobenzidin in rothen Flocken nieder, welche bei 300° noch nicht schmelzen, bei höherer Temperatur in schönen rothen Kryställchen sublimiren.

Die Analyse hat die erwartete Zusammensetzung bestätigt, es wurden folgende Zahlen erhalten:



	Theorie.	Versuch.		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	52.55	52.82	52.76	—
Wasserstoff	3.65	4.07	3.94	—
Stickstoff	20.44	—	—	20.41.

Das salzsaure Salz enthält 1 Mol. Chlorwasserstoffssäure:

	Theorie.	Versuch.
Chlor	11.42	10.84.

Bei der Darstellung der Nitrobase bemerkte ich eine zweite lichtrothe Verbindung, deren nadelförmige Krystallform von derjenigen des Dinitrobenzidins verschieden ist. Ob ich es mit einer anderen Modification des Dinitrobenzidins oder mit einem Mononitrobenzidin zu thun hatte, konnte ich bis jetzt noch nicht bestimmen.

Versuche, Dinitrobenzidin zu amidiren, scheiterten, obwohl die verschiedensten Methoden angewendet wurden. Versucht man das salzsaure Dinitrobenzidin mit Zinn und Salzsäure zu reduciren, so entfärbt sich die Lösung vollständig und nachdem der Ueberschuss von Zinn zum grössten Theil durch Schwefelwasserstoff entfernt ist, scheidet sich beim Concentriren der Lösung ein hübsches krystallinisches Doppelsalz von Zinnchlorid und salzsaurem Benzidin aus. Durch Natron wird dieses Salz mit Leichtigkeit zerlegt und das Benzidin in Freiheit gesetzt. Letzteres wurde durch das charakteristische unlösliche schwefelsaure Salz, sowie durch den Schmelzpunkt identificirt. Die Lösung enthält ausserdem noch reichlich Chlorammonium, ein Beweis, dass sich bei der Reduction der Stickstoff der Nitrogruppe

als Ammoniak abgespalten hatte. Es zeigt sich also hier genau dieselbe Erscheinung, welche Hr. Prof. Hofmann bei einem ähnlichen Versuche das Dinitranilin weiter zu reduciren beobachtete, insofern sich statt des erwarteten triamidirten Benzols nur Ammoniak und Phenylendiamin bildete.

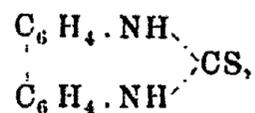
Der Versuch, den Nitrokörper sowohl als den Acetnitrokörper durch alkoholisches Schwefelammonium in zugeschmolzenen Röhren zu amidiren misslang vollständig. Der abgeschiedene basische Körper war braun, und verwandelte sich schon an der Luft in eine schwarze unersickliche Substanz, welche mir nicht einmal ein gutes Platinsalz lieferte.

Noch mögen hier einige Beobachtungen Platz finden, welche ich über die Schwefelkohlenstoffverbindung des Benzidins anzustellen Gelegenheit hatte.

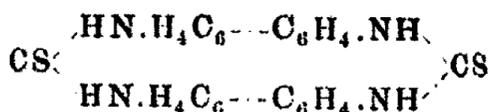
Digerirt man eine alkoholische Lösung von Benzidin mit Schwefelkohlenstoff unter Rückflusskühlung, so scheiden sich schon in der Kälte, besser und vollständiger in der Wärme, unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, gelblich weisse Flocken eines neu gebildeten Körpers aus. Man kocht etwa zwei Tage, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht, und filtrirt den ausgeschiedenen Körper ab. Da derselbe von den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht angegriffen wird, so muss man auf Umkrystallisiren verzichten und mit ganz reinem Benzidin arbeiten. Der gebildete Körper wird dann vor der Analyse noch mit heissem Aether und Schwefelkohlenstoff ausgekocht und schliesslich mit Alkohol gewaschen. Die Analyse zeigte, dass, wie zu erwarten war, der neue Körper durch Eintreten der Gruppe CS an die Stelle von 2 Wasserstoffatomen im Molekül des Benzidins entstanden ist. Es wurden nämlich folgende Resultate erhalten:

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
Kohlenstoff . . .	69.03	69.43	—
Wasserstoff . . .	4.42	5.04	—
Schwefel . . .	11.94	—	11.53

Der einfachste Ausdruck, welcher diesen Zahlen entspricht, ist die Formel:

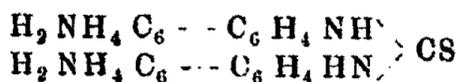


wenn man aber die Verschmelzung zweier Benzolgruppen im Benzidinmoleküle bedenkt, so fragt sich, ob dieser einfachen Formel nicht die complexere



substituirt werden müsse.

Möglicher Weise existiren beide durch diese Formeln dargestellte Verbindungen. Ich habe wenigstens neben dem unlöslichen Körper stets kleine Mengen einer in heissem Alkohol löslichen und daraus in mikroskopischen Krystallen sich ausscheidenden Substanz beobachtet, welche ich anfangs für ein Zwischenprodukt von der Formel



gehalten habe, eine Vermuthung, welche sich indessen bei der Analyse nicht bestätigt hat, insofern dieselbe mit den früher erhaltenen Zahlen nahezu übereinstimmende Resultate ergab.

	Unlöslich. Verbind.:	In Alkohol lösliche Verbind.:
Kohlenstoff	69.35	68.83
Wasserstoff	5.22	5.02.

Vielleicht ist der in Alkohol lösliche Körper die dimolekulare, der in Alkohol unlösliche die quadrimolekulare Verbindung.

Die unlösliche Schwefelkohlenstoffverbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure; Wasser fällt aus dieser Lösung die unveränderte Substanz wieder aus. Weder durch Behandlung mit Salzsäure, noch mit Phosphorsäureanhydrid bin ich im Stande gewesen, aus der Schwefelkohlenstoffverbindung ein Senfoel zu erhalten.

Versuche die Schwefelkohlenstoffverbindung zu entschwefeln sind bis jetzt nicht zum Abschluss gekommen, allein, ich will schon heute bemerken, dass sich bei der Behandlung mit alkalischer Bleilösung reichliche Mengen von Bleisulfid ausscheiden; ich hoffe der Gesellschaft über das sich in dieser Reaction bildende Produkt später nähere Mittheilungen machen zu können.

64. A. W. Hofmann: Zur Kenntniss der Aethylenbasen.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium CIV; am 11. März vorgef. vom Verf.)

Die Darstellung einer grösseren Menge von Aethylendiamin aus den Rückständen der Chloralfabrikation, über welche ich der Gesellschaft im letzten Sommer berichtet habe,*) ist Veranlassung gewesen, das Studium dieses merkwürdigen Körpers wieder aufzunehmen, zu-

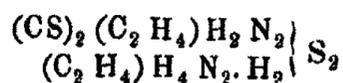
*) Hofmann, diese Berichte 1871. 666.

mal um einige mittlerweile für die Monamine ermittelten Reactionen auch an den Diaminen zu erproben.

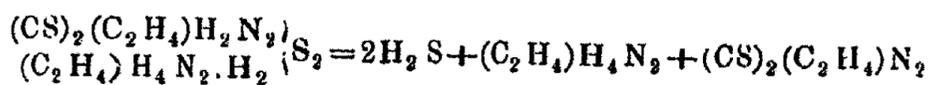
1) Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf das Aethylen-diamin.

Ich war zunächst begierig zu erfahren, ob das Aethylendiamin fähig sei, ein Senföl zu bilden, und habe deshalb einige Versuche über das Verhalten des Diamins zum Schwefelkohlenstoff angestellt.

Gestaltete sich die Reaction dieser beiden Körper aufeinander derjenigen analog, welche man bei der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf das Aethylamin beobachtet*), so liess sich die Bildung eines Aethylendisulfocarbaminsauren Aethylendiammoniums



erwarten, welches unter dem Einflusse von Metallsalzen in Aethylendiamin, Schwefelwasserstoff und Aethylsensföl zerfallen sollte:



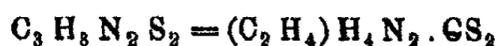
Versuche, bei denen mir Hr. E. Mylius hat freundlichst assistiren wollen, zeigen aber, dass die Reaction nur theilweise in dem angedeuteten Sinne verläuft.

Aethylendiamin-Sulfocarbonat. Mischt man Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Aethylendiamin, so wird, zumal wenn Alkohol zugegen ist, eine vollkommen klare Flüssigkeit erhalten, welche sich aber schon nach einigen Augenblicken unter Ausscheidung eines weissen fast amorphen Körpers trübt. Die Bildung dieser Ausscheidung nimmt rasch zu, und nach Verlauf einer Viertelstunde ist die Flüssigkeit zu einer weissen oder schwachgelb gefärbten festen Masse erstarrt.

Die Substanz ist in Alkohol und in Aether so gut wie unlöslich und kann daher durch Waschen mit diesen Lösungsmitteln alsbald rein erhalten werden. In warmem Wasser löst sie sich, aber nicht ohne theilweise Zersetzung; hat man vermieden die Flüssigkeit zum Sieden zu erhitzen, so scheidet sich die Verbindung beim Erkalten in säulenförmigen Krystallen aus. Auch im trocknen Zustande zersetzt sich die Substanz bei 100°; für die Analyse muss sie daher im luftleerem Raume oder über Schwefelsäure getrocknet werden. Die Ana-

*) Hofmann, diese Berichte 1868. 25.

lyse zeigt nun, dass die Substanz in der That durch einfaches Zusammentreten von 1 Mol. Aethylendiamin mit 1 Mol. Schwefelkohlenstoff entstanden ist, insofern ihre Zusammensetzung durch die Formel



ausgedrückt wird.

Da die Bildung sowohl, wie die gleich zu erwähnende Zerlegung eigentlich nur wenig Zweifel über die Zusammensetzung des Körpers lassen konnte, so habe ich mich mit der Bestimmung des Stickstoffs und des Schwefels in derselben begnügt.

	Theorie.	Versuch.		
		I.	II.	III.
Stickstoff	20.59	20.26	20.48	—
Schwefel	47.59	—	—	47.28

Die Stickstoffbestimmung II. bezieht sich auf die aus lauem Wasser umkrystallisirte Substanz.

Das Verhalten des Aethylendiamins zum Schwefelkohlenstoff ist also insofern demjenigen des Aethylamins analog, als wir in beiden Fällen ein Doppelmolekül Ammoniak mit 1 Molekül Schwefelkohlenstoff zusammentreten sehen. Der Aethylendiamin-Abkömmling unterscheidet sich aber von dem Derivate des Aethylamins in seinem chemischen Charakter, denn während letzteres sich unverkennbar als das Aethylaminsalz der Aethylsulfocarbaminsäure darstellt, ist eine entsprechende Auffassung des eben beschriebenen Körpers ganz unstatthaft; verdünnte Säuren scheiden aus demselben keine Aethylsulfocarbaminsäure aus, Alkalien entwickeln kein Aethylendiamin, Erscheinungen, welche eintreten müssten, wenn das neue Produkt ein Aethylsulfocarbaminsaures Aethylendiamin wäre. Unter diesen Umständen war nur geringe Aussicht vorhanden, unter den Spaltungsprodukten des Körpers einem Aethylsensöl von der Zusammensetzung des Aethylsulfocyanats, welches Hr. H. L. Buff beschrieben hat, zu begegnen. In der That sind denn auch alle meine Versuche, ein solches Sensöl darzustellen, bis jetzt fehlgeschlagen.

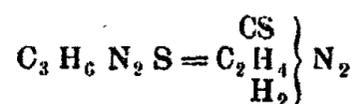
Aethylsulfocarbamid, Aethylsulfoharnstoff. Kocht man eine Lösung der Schwefelkohlenstoffverbindung des Aethylendiamins mit einem Metallsalze, z. B. Quecksilberchlorid, so tritt alsbald Schwefelwasserstoff aus, gleichzeitig destillirt etwas Schwefelkohlenstoff über und in der rückständigen Flüssigkeit ist, neben einem Aethylendiaminsalze, die Metallverbindung eines neuen, noch immer schwefelhaltigen Körpers vorhanden.

Eine ganz ähnliche Umbildung wird durch Kochen mit verdünnten Säuren hervorgebracht; in diesem Falle tritt vorwaltend Schwefelkohlenstoffentwicklung auf. Endlich bewirkt auch siedendes Wasser

die Zerlegung; dann entbindet sich aber fast nur Schwefelwasserstoff und das Reactionsprodukt ist fast ausschliesslich der bereits erwähnte neue schwefelhaltige Körper, welchen man auf diese Weise mit Leichtigkeit rein erhält.

Lässt man die wässrige Flüssigkeit, sobald kein Schwefelwasserstoff mehr entweicht, erkalten, so schießen schöne weisse, prismatische Krystalle von äusserst bitterem Geschmack an, welche in Alkohol leicht, in Aether schwierig löslich sind. Sie schmelzen bei 194° und werden bei höherer Temperatur zersetzt. Diese Substanz ist noch schwefelhaltig, allein der Schwefel kann selbst durch Kochen mit Bleioxyd in alkalischer Lösung nicht nachgewiesen werden und giebt sich erst beim Schmelzen mit Salpeter zu erkennen.

Bei der Analyse der bei 100° getrockneten Substanz wurden Zahlen gefunden, welche der Formel:



entsprechen.

Theorie.			Versuch.			
			I.	II.	III.	IV.
C ₃	36	35.29	35.47	—	—	—
H ₆	6	5.88	6.07	—	—	—
N ₂	28	27.46	—	27.44	—	—
S	32	31.37	—	—	31.63	31.76
	102	100.00				

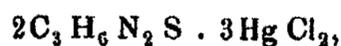
Die neue Verbindung, welche sich als ein *Aethylensulfocarbamid* oder als *Aethylensulfoharnstoff* darstellt, entsteht also aus dem Schwefelkohlenstoffkörper einfach durch den Austritt von 1 Molekül Schwefelwasserstoff



Derselbe Körper bildet sich auch, wie bereits bemerkt, aus der Schwefelkohlenstoffverbindung beim Kochen mit Metallsalzen oder mit Säuren. Die alsdann in grösserer oder kleinerer Menge auftretenden Nebenprodukte, Aethylendiamin und Schwefelkohlenstoff, gehören einer secundären Reaction an, in welcher sich die behandelte Verbindung einfach in ihre Componenten zerlegt.

Das Aethylensulfocarbamid krystallisirt aus seiner Lösung in Säuren unverändert wieder heraus, es vereinigt sich aber mit Quecksilberchlorid und Silbernitrat zu Doppelverbindungen, welche sich umkrystallisiren lassen. Das *Quecksilbersalz* ist bei den Versuchen, ein Senföl darzustellen, zum Oefteren erhalten und deshalb auch etwas näher untersucht worden. Wahrscheinlich existiren mehrere Doppel-

salze; unter den Bedingungen, unter denen ich arbeitete, entstand immer eine Verbindung von 2 Mol. Harnstoff und 3 Mol. Quecksilberchlorid,



welche die folgenden Werthe verlangte:

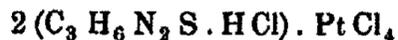
	Theorie.	Versuch.			
		I.	II.	III.	IV.
Quecksilber	59.00	59.59	58.94	—	—
Chlor	20.94	—	—	21.97	21.77
Schwefel	6.29	—	—	—	6.62

Mit Platinchlorid entsteht selbst in verdünntester Lösung ein hellgelbes amorphes *Platinsalz*, welches 100° ohne Zersetzung verträgt. Seine Zusammensetzung ist:



	Theorie.	Versuch.
Platin	36.32	36.08.

Es existirt noch ein zweites *Platinsalz*, welches sich von dem beschriebenen nur dadurch unterscheidet, dass es 2 Mol. Chlorwasserstoffsäure enthält. Dieses Salz wurde zufällig erhalten, als man versuchte, den Aethylensulfoharnstoff mittelst Schwefelsäure zu zersetzen. Der Harnstoff war mit concentrirter Schwefelsäure bis zur Entwicklung von schwefliger Säure erhitzt worden; als die Lösung mit Wasser verdünnt und mit Platinchlorid versetzt wurde, entstand ein in langen prachtvollen Nadeln krystallisirendes, schwerlösliches Platinsalz, welches einer neuen Base anzugehören schien. Die Untersuchung zeigte aber, dass es noch die ursprüngliche schwefelhaltige Substanz enthielt. Die Formel:

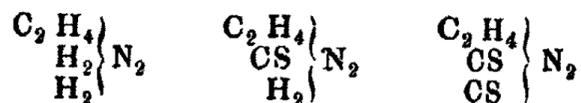


verlangt folgende Werthe:

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
Schwefel	10.38	11.17	—
Platin	32.13	32.19	32.17
Chlor	34.55	34.17	—

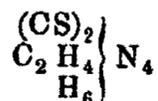
Wird das Platinsalz mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man eine salzsaure Lösung, aus welcher Platinchlorid das ursprüngliche amorphe Platinsalz fällt. Verdampft man die Salzsäure, so bleibt der ursprüngliche bitterschmeckende Aethylensulfoharnstoff zurück, welcher durch den Schmelzpunkt bestimmt identificirt wurde. Es ist nicht ganz leicht, sich eine Vorstellung von der Art und Weise zu machen, wie die Schwefelsäure in diesem Falle wirkt. Bei Gegenwart von Salzsäure allein, selbst der stärksten in grossem Ueberschusse, entsteht das nadelförmige Platinsalz nicht.

Vergleicht man die Zusammensetzung des Aethylensulfocarbamids mit der des Aethylendiamins einerseits und der des Aethylsenföls auf der andern Seite, so erkennt man, dass der neue Körper grade in der Mitte zwischen beiden steht:



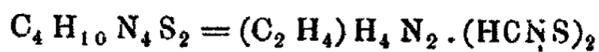
Der Gedanke lag nahe, durch weitere Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das Aethylensulfocarbamid, das Senföl zu gewinnen. Zahlreiche Versuche, welche unter vielfach veränderten Bedingungen in dieser Richtung angestellt wurden, sind indessen bis jetzt ohne Erfolg geblieben. Digestion mit Schwefelkohlenstoff allein, oder mit Schwefelkohlenstoff und Bleioxyd selbst bei 150° ist ohne Wirkung. Ebenso wird der Schwefelkörper durch Behandlung mit xanthogensaurem Kalium unter Druck nicht verändert. Ueberhaupt zeigt die Verbindung eine sehr bemerkenswerthe Stabilität; alle Versuche, sie zu entschwefeln durch Einwirkung von Metalloxyden oder Ammoniak, selbst unter Druck bei sehr hoher Temperatur, sind bis jetzt ebenfalls gescheitert.

Noch mag hier kurz eines Versuches gedacht werden, welcher die Bildung des gesuchten Körpers auf einem andern Wege anstrebte. Das Aethylsenföl entsteht bekanntlich auch durch Abspalten von Aethylamin aus dem Diäthylsulfoharnstoff, und es schien somit eine weitere Reaction gegeben, in welcher die Bildung des Aethylsenföls zu versuchen war. Ein vier Molekülen Ammoniak entsprechender Aethylensulfoharnstoff von der Formel:



konnte sich durch Atomwanderung im Molekül aus dem schwefelcyanwasserstoffsäuren Aethylendiamin erzeugen.

Schwefelcyanwasserstoffsäures Aethylendiamin. Es wurde zunächst versucht, das Salz durch Zersetzung des chlorwasserstoffsäuren Salzes mit Silbersulfocyanat darzustellen. Die beiden Salze zerlegen sich aber selbst unter Druck nicht miteinander. Man erhält das Salz jedoch leicht durch Sättigen von freier Sulfocyanwasserstoffsäure mit Aethylendiamin. Die Verbindung krystallisirt in grossen durchsichtigen Prismen, welche indessen leicht matt werden. Die Krystalle sind ausserordentlich löslich in Wasser, etwas weniger, aber immer noch sehr löslich in Alkohol, unlöslich in Aether. Das Salz ist wasserfrei. Die Formel:



wurde durch die Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs in der bei 100° getrockneten Substanz verificirt.

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C ₄	48	26.96	26.72	—
H ₁₀	10	5.62	5.85	—
N ₄	56	31.46	—	31.67
S ₂	64	35.96	—	—
	178	100.00		

Beim Erwärmen des schwefelcyanwasserstoffsäuren Salzes erfolgt aber alsbald eine tiefergehende Zersetzung. Schon unterhalb seines Schmelzpunktes, welcher bei 145° liegt, verwandelt sich das Salz unter Bildung von Schwefelcyanammonium in den eben noch beschriebenen Aethylensulfoharnstoff.



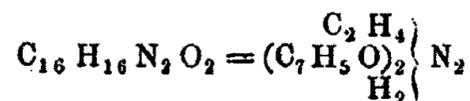
Die Umbildung ist derjenigen vollkommen analog, welche das schwefelcyanwasserstoffsäure Anilin erleidet, in dem es, wie ich früher gezeigt habe,*) unter dem Einflusse der Wärme in Sulfoanilid und Schwefelcyanammonium übergeht. Senfölbildung konnte unter diesen Bedingungen nicht wahrgenommen werden. Ich will hier nicht unerwähnt lassen, dass sich Hr. Jul. Strakosch (vergl. S 236) im hiesigen Laboratorium mit der Darstellung eines dem Benzidin entsprechenden Senföls beschäftigt hat, aber ebensowenig zu einem befriedigenden Ergebniss gelangt ist. Für die Erzeugung der den Diaminen entsprechenden Senföle müssen also neue Wege aufgefunden werden.

2. Aethylendiamide.

Noch mögen hier zur Vervollständigung der Geschichte des Aethylendiamins einige theils ältere, theils neuere Beobachtungen Platz finden, welche noch nicht veröffentlicht worden sind.

Einwirkung des Benzoylchlorids auf Aethylendiamin. Die Reaction ist eine sehr lebhaft, verläuft übrigens genau so, wie die Theorie es erwarten liess. Die heiss gewordene Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einem krystallinischen Gemenge von Aethylendiaminchlorhydrat und einem neuen Körper, welchem der Name Aethylendibenzoyldiamid zukommt. Nach dem Auswaschen des Aethylendiaminsalzes mit Wasser, braucht der Rückstand nur ein Paar Mal aus Alkohol umkrystallisirt zu werden. So erhält man schöne Nadeln, welche in Wasser unlöslich sind, sich aber in Alkohol — nur sehr wenig in kaltem, etwas mehr in siedendem, lösen.

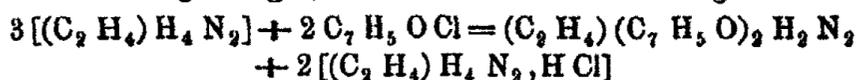
Die Zusammensetzung der neuen Verbindung ist:



*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXX. p. 143.

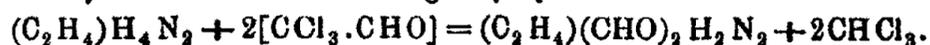
	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	71.64	71.34
Wasserstoff	5.97	5.98

Die Bildung erfolgt also einfach nach der Gleichung:



Einwirkung des Chlorals auf Aethylendiamin. Um auch ein der Fettsäurereihe angehöriges Aethylendiamid kennen zu lernen, habe ich die Formylverbindung dargestellt.

Da die basischen Eigenschaften des Aethylendiamins an die des Natrons und Kalis erinnern, so schien in der Behandlung der Base mit Chloral ein einfacher Weg für die Darstellung des Aethylendiformyldiamids gegeben. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt. Beide Substanzen wirken mit grosser Energie auf einander ein; alsbald scheidet sich Chloroform als schwere Schicht ab und wenn man nach dem Abdestilliren des letzteren die rückständige Flüssigkeit auf dem Wasserbade eindampft, bleibt das Aethylendiformyldiamid als durchsichtiger Syrup zurück.



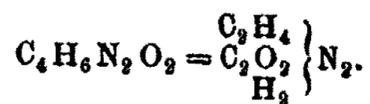
Säuren sowohl wie Alkalien, zumal beim Kochen, verwandeln das Amid mit Leichtigkeit in Aethylendiamin und Ameisensäure.

Das Chloral lässt sich, wie hier beiläufig bemerkt werden mag, auch für die Darstellung anderer Formamide benutzen. Bringt man wasserfreies Aethylamin mit Chloral zusammen, so entsteht alsbald durch directe Vereinigung beider Substanzen eine weisse Krystallmasse, welche bei der Destillation unter Chloroformabspaltung reichliche Mengen reinen Aethylformamids vom Siedepunkt 199° liefert.

Auch das Formamid selbst kann auf diese Weise, obwohl minder vortheilhaft, gewonnen werden.

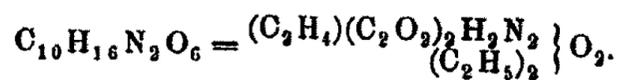
Einwirkung des Oxalsäureäthers auf Aethylendiamin. Vermischt man eine concentrirte alkoholische Lösung von Aethylendiamin mit Oxalsäureäther, so erwärmt sich die Flüssigkeit und erstarrt nach einigen Augenblicken zu einer weissen, vollkommen amorphen Masse, welche in Wasser und Alkohol so gut wie unlöslich ist. Verdampft man das alkoholische Filtrat des unlöslichen Körpers auf dem Wasserbade, so bleibt eine weisse krystallinische, in Wasser sowohl wie in Alkohol lösliche Substanz zurück.

Die weisse amorphe Substanz ist aufgequollen wie Stärkekleister und lässt sich nur schwierig auswaschen. Sie konnte, da sich kein Lösungsmittel fand, auch nicht weiter gereinigt werden, ein Umstand, welcher auf die Analyse wohl nicht ohne Einfluss geblieben ist. Der amorphe Körper ist, wie erwartet werden durfte, nichts anderes als Aethylenoxamid:



	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	42.10	43.65
Wasserstoff	5.26	5.67

Die in dem Filtrate des Aethylenoxamids enthaltene, in weissen Schuppen krystallisirende Substanz erwies sich bei der Analyse als aethylenoxaminsaurer Aethyläther.



	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	46.15	45.70
Wasserstoff	6.15	6.15

Die Einwirkung des Aethylendiamins auf den Oxalsäureäther verläuft also genau wie es die Theorie voraussehen liess.

65. H. Wichelhaus: Ueber Oxydation des Phenols.

(Vorgetragen vom Verf.)

Obwohl mancherlei Veränderungen des Phenols bekannt sind, welche sich nur auf Oxydation desselben deuten lassen und obwohl die Färbung, welche dieser Körper auch im reinen Zustande bei längerem Stehen an der Luft erleidet, auffallend ist, nimmt man allgemein an, dass es keine eigentlichen „Oxydations-Produkte des Phenols“ gebe; ja man führt dies als wesentlichen Unterschied von den Alkoholen mit an.

Bei dem Versuche, diese Widersprüche zu heben, bin ich zu Resultaten gekommen, die ein ziemlich weites Feld der Untersuchung eröffnen: eine vorläufige Mittheilung mag dasselbe etwas näher bezeichnen.

Als bestes Oxydations-Mittel hat sich mir Chromsäure bewährt. Wenn man wässrige Lösungen von Phenol und Chromsäure mischt, so scheiden sich bald braune Massen von Chromoxyden aus, während die Flüssigkeit eine gelbe Farbe annimmt. Um die Substanz zu erhalten, welche dabei entsteht, verfährt man zweckmässig in folgender Weise: 30 gm. reines Phenol, in warmem Wasser gelöst, werden in einem grossen Kolben, der mit aufrecht stehendem Kühler versehen ist, mit 75 gm. Chromsäure versetzt, das Gemisch unter häufigem Umschütteln $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht, und dann der Destillation unterworfen. Das übergehende Wasser ist deutlich gelb gefärbt und giebt beim Schütteln mit Aether das Produkt ab, welches aus letz-

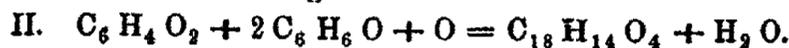
terem zunächst als dunkelrothe krystallinische Masse erhalten wird. Man braucht dann nur abzupressen und bei gelinder Wärme zu sublimiren, um prächtige rothe Nadeln zu erhalten, welche das ganze Gefäss durchsetzen und auf den breiteren Flächen grünen Reflex zeigen.

Dieselben besitzen einen schwachen stechenden Geruch, schmelzen bei 71° , sind sehr flüchtig und lösen sich bereits in kaltem Wasser; noch leichter in Alkohol, Aether u. s. w.

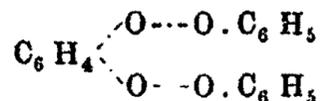
Die bisher ausgeführten Analysen haben Zahlen gegeben, welche zu der Formel $C_{18}H_{16}O_4$ führen; ich bin aber geneigt anzunehmen, dass der Wasserstoff zu hoch gefunden wurde und dass die wahre Formel $C_{18}H_{14}O_4$ ist, weil sich dann die Entstehung der Substanz einfach durch folgende Gleichungen erklärt:



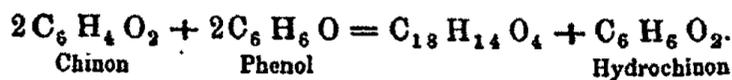
d. h. das erste Oxydations-Produkt des Phenols ist Chinon. Dies ist nicht zu bezweifeln, weil bei einzelnen Operationen in der That unlösliche gelbe Nadeln mit den Wasserdämpfen übergingen, die alle Reactionen des Chinons zeigten.



Das rothe Produkt wäre darnach als eine Verbindung von Chinon und Phenol zu betrachten, deren Constitution durch die Formel:

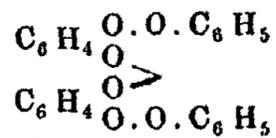


angedeutet wird. Um die Richtigkeit dieser zweiten Gleichung zu prüfen, war es geboten, die Reaction auf halbem Wege aufzunehmen, d. h. ein Gemisch von Phenol und Chinon zu oxydiren. Dabei zeigte sich, dass dieselbe Substanz gleich gebildet wird, wenn man Chinon mit einer Lösung von Phenol zusammen bringt, auch ohne besonderes Oxydations-Mittel: Die gelben Krystalle werden sofort roth und es geht der grösste Theil in Lösung, während sich pulverige, braune Substanzen ausscheiden: durch Schütteln der Lösung mit Aether und Sublimiren der erhaltenen Substanz erhält man wieder die rothen Nadeln mit genau übereinstimmenden Eigenschaften. Die daneben entstehenden Körper müssen Reductions-Produkte sein; wenn man der Einfachheit halber Hydrochinon in die Gleichung setzt, so ergibt sich:



Statt des Hydrochinons können natürlich auch weniger einfache Reductions-Produkte entstehen: grüne Färbungen, die beim Verdunsten der ätherischen Lösung neben den rothen Krystallen auftraten, deuten

auf Chinhydron. Durch weiteres Sublimiren des Rückstandes wurden violett durchscheinende, goldglänzende Blättchen erhalten; man denkt an die Möglichkeit der Bildung einer Substanz von der Constitution:



— kurz, dies ist weiter zu eruiren. Jedenfalls sieht man, dass Phenol auf Chinon in eigenthümlicher Weise einwirkt und dass dabei dasselbe Produkt entsteht, wie bei Oxydation des Phenols.

Das Verhalten dieses Produktes steht nun mit der vorläufig angenommenen Formel und Constitution im besten Einklange; es mag daher gleich als Pheno-Chinon bezeichnet sein.

Das Pheno-Chinon wird durch Chromsäure in der Kälte nicht weiter verändert; es bildet keine Salze, noch sonst einfache Verbindungen.

Bei Behandlung mit Alkalien oder Säuren tritt leicht Spaltung ein; ebenso beim Erhitzen im geschlossenen Raume, z. B. beim Versuche, die Dampfdichte zu bestimmen. Die durch solche Zersetzungen entstehenden Produkte sind Phenol und Chinon: im Anilin-Dampfe erhitzt, lieferte das Pheno-Chinon unter Harzbildung weisse Krystalle, die bei 39° schmolzen, also Phenol waren; bei Behandlung mit schwefliger Säure wurde Hydrochinon erhalten (Schmelzpunkt 165°)*). Durch eingreifende Reactionen entstehen leicht Abkömmlinge des Phenols: so bei Einwirkung von Brom Bibromphenol, von Salpetersäure Binitrophenol.

Zur Hebung der letzten Zweifel bezüglich des Wasserstoff-Gehalts im Pheno-Chinon werden schon die Analogien beitragen, die zu erwarten sind: in der That ist die Anzahl der ähnlichen Verbindungen, die man durch Ausarbeitung des Themas „Phenole und Chinone“ erhalten wird, keine geringe. Was ferner im Besondern die mehrwerthigen Phenole anbelangt, so wird es von Interesse sein, deren Oxydation für sich allein vorzunehmen. Endlich regen diese Beobachtungen an, gewisse bereits bekannte Reactionen des Chinons zu wiederholen, ob sich dieselben nicht unter ähnliche Gesichtspunkte bringen lassen, so z. B. die Einwirkung von Chinon auf Anilin.

Um für diese Studien Zeit und Ruhe zu gewinnen, habe ich geglaubt, diese vorläufige Mittheilung machen zu dürfen.

*) Dies ist der Schmelzpunkt, den Körner gefunden hat; im Lehrbuche von Kekulé ist ein irriger Schmelzpunkt: 177°,5 angegeben.

66. O. Wallach: Ueber die Einwirkung einiger Amidverbindungen auf Chloral.

(Mittheilung aus dem Laborat. des Prof. Wichelhaus; vorgetrag. vom Verf.)

Schon vor längerer Zeit habe ich der Gesellschaft eine kurze Mittheilung über die Einwirkung einiger Amidverbindungen auf Chloral vorgelegt.*) Obgleich diese Arbeit noch zu keinem vollständigen Abschluss gelangt ist, will ich doch einige meiner bisher gewonnenen Resultate schon heute mittheilen.

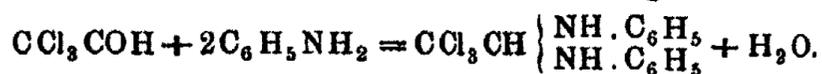
Einwirkung von Anilin auf Chloral.

Zu dem Produkt der Einwirkung von Chloral auf Anilin setzt man zweckmässig vor dem Erkalten der Masse eine geringe Menge Alkohol. Man erhält dann nach dem Erkalten sogleich schöne Krystalle; ohne diesen Zusatz bleibt die Masse oft lange in einem halb festem, halb kleberig-flüssigem Zustand, der die Reinigung erschwert. Der neu entstandene Körper krystallisirt aus Alkohol in Drusen von wetzsteinförmigen Krystallen, aus Aether-Alkohol in prachtvollen Prismen. Die Krystalle sind gelblich gefärbt und eine schwache Färbung haftet hartnäckig auch bei wiederholtem Umkrystallisiren an.

Die Constitution des Körpers entspricht dem von Hrn. Schiff dargestellten Aethylidendiphenylamin, die Analyse ergab:

Berechnet.		Gefunden.				
C	53.25	—	52.9	53.87	53.26	52.99
H	4.12	4.45	4.82	4.69	4.62	4.45
N	8.87	8.82				
Cl	33.76	33.82	34.24			

Die Reaction verläuft mithin nach der Gleichung:



Das Trichloräthylidendiphenylamin schmilzt bei 100—101°, zersetzt sich aber schon durch längeres Erwärmen bei dieser Temperatur unter Bräunung; bis gegen 150° erhitzt, schwärzt es sich und wird vollständig zersetzt; bei schnellem Erhitzen findet die Zersetzung unter Abscheidung stark aufgeblähter Kohle statt; dasselbe tritt beim Destilliren ein. Es ist unlöslich in Wasser und zersetzt sich beim Kochen damit unter penetrantem, an Cyanphenyl erinnerndem Geruch; dasselbe findet beim Kochen mit Alkohol statt.

Höchst unbeständig ist der Körper gegen Säuren. Löst man ihn in Salzsäure und setzt Platinchlorid hinzu, so fällt ein Platinsalz aus, dessen Analyse die Zusammensetzung des Anilinplatinsalzi erweist.

*) Diese Berichte, Jahrg. IV., S. 668.

Für $2(\text{C}_6\text{H}_7\text{N} \cdot \text{HCl})\text{PtCl}_4$

Berechnet.	Gefunden.	
32.99	32.81	32.61.

Ich habe dies Platinsalz bei der ersten Beobachtung (diese Berichte, Jahrg. IV., S. 668) nicht als Anilinsalz erkannt und darum der Verbindung einen basischen Character zugeschrieben, der ihr nicht zukommt, weil ich das Salz in grossen, breiten Krystallplatten erhalten hatte, während die Lehrbücher für den Platinsalmiak des Anilins „feine, nadelförmige“ Krystalle angeben.

Mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, schwärzt sich das Amin, SO_2 entweicht und Chloral destillirt über. Bemerkenswerth ist sein Zerfallen mit trocknen Säuren. Etwa 20 Gramm der Substanz wurden in Benzol gelöst, das über Natrium getrocknet war und in die Lösung gasförmige Salzsäure geleitet. Sofort scheiden sich grosse Mengen salzsauren Anilins aus. Destillirt man nun das Benzol ab, so bleibt im Rückstand ein helles, schweres, in Wasser und Säuren unlösliches Oel (etwa 2 CC.), das über Chlorcalcium zäh und fest wurde; da es sich beim Destilliren zersetzt, habe ich es leider noch in keine der Analyse zugängliche Form bringen können.

Mit wässrigen Alkalien zersetzt sich das Trichloräthylidendiphenylamin langsam und es findet dabei keine merkliche Chloroformabspaltung statt. Mit alkoholischem Kali tritt augenblickliche Zersetzung unter unerträglichem Isonitrilgeruch ein. Vielleicht findet dabei zunächst ein Zerfallen in Chloroform und Anilin statt, es entspräche jene Zersetzung dann ganz der, welche von A. W. Hofmann bei Einwirkung von Aminen auf Chloroform in Gegenwart von alkoholischen Alkalien beobachtet ist. *)

Einwirkung von Toluidin auf Chloral.

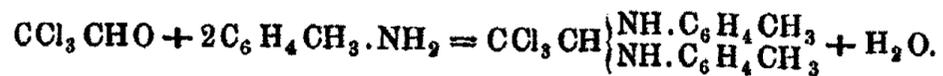
Das krystallisirte Toluidin verhält sich dem Anilin analog; es löst sich in Chloral unter Wärmeentwicklung auf. Die erstarrte Masse krystallisirt aus Aether in schönen, durchsichtigen, säulenförmigen Krystallen.

Der Körper hat weniger Neigung sich gelb zu färben, als der vorige, ist aber gegen Wärmezufuhr ziemlich empfindlich. Bei der Destillation zersetzt er sich, sein Schmelzpunkt liegt bei $114-115^\circ$, aber schon bei längerem Erwärmen auf 100° tritt Zersetzung und theilweise Schmelzung ein. Dies mag der Grund sein, wesshalb der Kohlenstoffgehalt der, wenn auch nur kurze Zeit, bei 100° getrockneten Krystalle zu niedrig gefunden wurde. Die Analyse ergab:

*) Diese Berichte, Jahrg. III., S. 769.

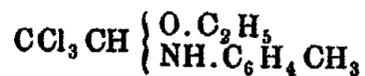
Berechnet.		Gefunden.	
C	55.9	54.77	55.14
H	4.95	5.31	5.21
N	8.15	8.12	
Cl	31.00	30.97	30.92
<hr/>		<hr/>	
	100.00		

Danach ist der Körper homolog mit dem Trichloräthylidendiphenylamin und man kann ihn als Trichloräthylidenditoluylamin bezeichnen. Seine Entstehung erklärt sich nach der Gleichung:



Bei Darstellung der eben beschriebenen Verbindung wurde meine Aufmerksamkeit auf eine andere gleichzeitig entstehende gelenkt. Um das Trichloräthylidenditoluylamin von vornherein in Krystallen zu erhalten, verfuhr ich mehrere Mal so, dass ich zu dem Rohprodukt, noch vor dem Erkalten, ein wenig Alkohol hinzufügte: dann schieden sich, namentlich aus der Mutterlauge, grosse, durchsichtige Krystalltafeln von seltener Schönheit ab.

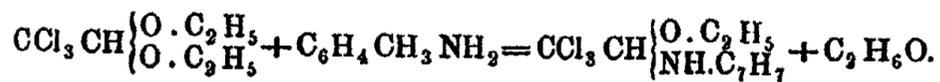
Bildungsweise und Analyse machen für diesen Körper die Formel



mehr als wahrscheinlich.

Berechnet.		Gefunden.		
C	46.72	46.85	46.23	46.78
H	4.96	—	5.25	5.13
N	4.96			
Cl	37.70	37.71	37.61	
O	5.66			
<hr/>		<hr/>		
	100.00			

Die Verbindung könnte also als Trichloräthylidenäthoxyltoluylamin angesehen werden. Will man sie zu anderen, bekannten Körpern in Beziehung setzen, so kann man sie entweder als Trichloraldehydammoniak betrachten, in welchem 1 Wasserstoffatom des Hydroxyls durch einen Aethylrest, ein Wasserstoffatom des Ammoniaks durch einen Toluylrest ersetzt ist, oder als Trichloracetal, in welchem ein OC_2H_5 gegen $\text{NH}\cdot\text{C}_7\text{H}_7$ ausgetauscht wurde. Ich will demnächst versuchen, ob man zu einem Körper von der angegebenen Constitution nicht auch vom Acetal oder Trichloracetal ausgehend, durch folgende Umsetzung gelangen kann:



Der in Rede stehende Körper ist äusserst löslich in Aether und Alkohol und kann durch seine grössere Löslichkeit von dem gleichzeitig entstehenden getrennt werden. Seine Krystallisationsfähigkeit ist selten gross. Am schönsten krystallisirt er aus Aether, dem eine geringe Menge Alkohol hinzugefügt ist, und aus diesem Lösungsmittel können unschwer dicke, zollgrosse Individuen erhalten werden.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 76—77°. Einmal geschmolzen, erstarrt sie freiwillig schwer und erst nach längerer Zeit, doch kann sie durch Eintragen eines andern Krystalls oder durch starkes Reiben mit einem Glasstabe augenblicklich wieder zum Erstarren gebracht werden. Die Krystalle sowohl als die schon einmal geschmolzene Masse sind hart und glasartig spröde.

Der Körper ist beständiger und neigt weit weniger zu Gelbfärbung und Zersetzung als die bisher beschriebenen Verbindungen. Aber auch er lässt sich ohne Zersetzung nicht destilliren. In Wasser ist er unlöslich und zersetzt sich beim Kochen damit allmählig unter Entwicklung eines unangenehmen Geruchs; der nicht zersetzte Theil krystallisirt auch noch unter Wasser gut.

Gegen wässrige Alkalien ist die Verbindung in der Kälte ziemlich beständig. Wässrige Säuren spalten das entsprechende Toluidinsalz ab, (identificirt durch die Platinverbindung).

Ich hatte gehofft, durch Einwirkung von Toluidin auf schmelzendes Chloralalkoholat die Verbindung allein zu erhalten, doch bildet sich auch in diesem Falle das Trichloräthylidenditoluylamin. Letzteres scheint sich jedoch durch Kochen mit Alkohol in jenes überführen zu lassen. Ich suche die Bedingungen, unter denen sich die Aethoxyverbindung am sichersten bildet, festzustellen: man wird dann unzweifelhaft die grosse Menge der möglichen Homologen leicht darstellen können, die ein anderes Alkoholradical oder ein anderes Amidoderivat enthalten.

Nach den mit den Amiden der aromatischen Reihe gewonnenen Resultaten, schien es wünschenswerth, auch einige Amide der Fettreihe und der Säuren in Bezug auf ihr Verhalten gegen Chloral zu untersuchen. Es liegen über diesen Gegenstand schon kurze Angaben von O. Jacobsen vor (Ann. 157, 245), welche das Produkt dieser Einwirkung als blosse Anlagerungen hinstellen. Da dies immerhin als Abweichung von den mitgetheilten Resultaten erschien, habe ich einige der angestellten Versuche geglaubt wiederholen zu sollen.

Was aus meinen Beobachtungen etwa neben dem Bekannten hervorzuheben wäre, ist folgendes:

Acetamid-Chloral. Entsteht unter lebhafter Wärmeentwicklung sowohl bei Einwirkung von Acetamid auf Chloral als auch beim Eintragen von Acetamid in schmelzendes Chloralhydrat.

Die Analysen ergaben unzweifelhaft die Formel



als die richtige.

	Berechnet.	Gefunden.	
C	23.24	23.36	23.33
H	2.91	3.29	3.45
Cl	51.57	51.98	

Am schönsten krystallisirt die Verbindung aus Alkohol-Aether, in dem sie namentlich beim Erwärmen löslich ist.

Die Krystalle schmelzen bei 156—157° unter Aufschäumen; bei 100° lässt sich die Verbindung ohne jede Zersetzung trocknen. Bei der Destillation geht erst Chloral, dann Acetamid über, der Rest schwärzt sich und zerfällt vollständig.

Mit wässrigen Alkalien habe ich ebenfalls Chloroformabspaltung beobachtet, über die Einwirkung verdünnter Säuren weichen meine Beobachtungen ab. Wird die Verbindung mit verdünnten Säuren unter Zusatz von Alkohol nur schwach erwärmt, so tritt alsbald ein starker Geruch nach Essigäther auf, ein Beweis, dass der Körper in wässriger, saurer Lösung auch nicht besteht; hingegen bleibt er beim Einleiten von Salzsäuregas in seine ätherische Lösung unverändert.

Mit concentrirtem alkoholischem Kali tritt eine heftige Reaction ein und es bildet sich ein übelriechender Körper. In Betreff des Benzamid-Chloral sind meine Resultate entsprechend, nur dass ich bei ihm eine grössere Beständigkeit gegen Säuren fand. Den Schmelzpunkt beobachtete ich bei 150—151°.

Chlorbestimmung:

	Berechnet.	Gefunden.
Cl	39.7	39.7

Da die von mir gewonnenen Resultate im wesentlichen die schon gemachten Beobachtungen bestätigen, scheint mithin bewiesen zu sein, dass die Säureamide eben nicht fähig sind, unter gewöhnlichen Bedingungen Umsetzungen mit dem Chloral zu geben, die den oben besprochenen analog sind.

Dasselbe gilt von der Einwirkung des Chlorals auf Diamine. Hr. Prof. Hofmann hat die Einwirkung von Aethylendiamin auf Chloral in dieser Richtung untersucht (cf. S. 247) und die Beobachtungen von Hrn. Jacobsen über Harnstoff und Chloral gaben in dieser Beziehung auch ein negatives Resultat; diese letzteren Beobachtungen habe ich ebenfalls durch eigene Versuche bestätigt.

Augenblicklich bin ich noch mit der Untersuchung des Produkts der Einwirkung von Ammoniak auf Chloralalkoholat beschäftigt.

Da jedoch die Einwirkung von Ammoniak auf Chloral schon von

Personne (Zeitschr. f. Chem. 1870. 608) studirt ist, werde ich diese Untersuchung nur verfolgen, wenn sie wesentlich neue Resultate ergibt.

Entstehung von Trichloressigsäure aus Chloral.

Salpetrige Säure löst sich reichlich in Chloral auf. Hat die Flüssigkeit eine grüne Farbe angenommen, so schliesst man sie in eine starke Röhre ein und erwärmt sie etwa 1 Stunde lang im Wasserbade. Die salpetrige Säure wird dabei völlig reducirt und in der Röhre findet sich ein sehr starker Druck. War die Menge der eingeleiteten salpetrigen Säure genügend, so erstarrt die Masse meist schon beim Oeffnen des Rohrs oder nachdem man durch Erwärmen noch gelöstes Gas ausgetrieben hat und die meist gelb gefärbte Flüssigkeit fast farblos geworden ist. Dabei macht sich ein die Schleimhäute stark reizender Körper in geringer Menge bemerklich (Chlorpikrin?).

Die noch anhaftende Feuchtigkeit lässt sich von der erstarrten Substanz durch Abtropfen oder schnelles Abpressen zwischen Fliesspapier leicht entfernen und man behält Trichloressigsäure in weissen, schönen, äusserst zerfliesslichen Krystallen rückständig.

Obgleich die von Judson *) und von de Clermont **) neuerdings zur Darstellung von Trichloressigsäure angegebene Methode gute Resultate geben soll, empfiehlt sich die eben angegebene vielleicht doch mehr, wenn es sich darum handelt, schnell kleinere Mengen reiner Säure darzustellen. Bei der Darstellung selbst ist grosse Vorsicht anzuzurufen, da der in den Röhren erzeugte Druck sehr bedeutend wird. Man darf die Röhren, wenn sie nicht der Gefahr des Explodirens ausgesetzt sein sollen, nicht zu stark beschicken.

Vielleicht lässt sich eine derartige glatte Oxydation mittelst salpetriger Säure auch in anderen Fällen anwenden, z. B. bei der Oxydation anderer Aldehyde, die bisher mit Silberoxyd oder durch den Einfluss des gasförmigen Sauerstoffs bewerkstelligt wird.

Schliesslich will ich noch kurz einer anderen Beobachtung Erwähnung thun, die ich gelegentlich zu verfolgen denke.

Schon vor längerer Zeit habe ich versucht, Cyankalium auf Chloral einwirken zu lassen, um eventuell Chloratome im Chloral durch Cyan zu ersetzen. Da die directe Einwirkung zu stürmisch verlief, habe ich Chloralhydrat in Alkohol gelöst und CNK eingetragen. Nach einiger Zeit vollzieht sich unter Aufkochen der Flüssigkeit eine leb-

*) Diese Berichte, III. 782.

**) Annal. d. Chem. u. Phar. 161, 127.

hafte Reaction. Man erhält beim Zusatz von Wasser zu der Masse dann zwei Produkte. Nadelförmige Krystalle, die sich aus der wässrigen Lösung nach Verjagung des Alkohols ausscheiden und ein schweres Oel, das zwischen $150-170^{\circ}$ siedet. Die Fractionen über 170° sind nicht destillirbar und spalten beim Erwärmen HCl ab. Die entstandene Flüssigkeit brennt mit grüner Flamme und zersetzt sich mit Kalihydrat nach einiger Zeit, mit alkoholischem Kali augenblicklich, wobei ein deutlicher Geruch nach Essigäther auftritt.

Berlin, den 25. März 1872.

67. Al. Watt: Notiz über Dichlorhydrin.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; mitgetheilt von Th. Zincke.)

Nach den Beobachtungen von Hübner und Müller (Annal. Chem. Pharm. 159. 168.) entstehen bei der Darstellung von Dichlorhydrin nach dem Berthelot'schen Verfahren zwei isomere Dichlorhydrine, welche sich annähernd durch fractionirte Destillation trennen lassen. Bei verschiedenen, im hiesigen Laboratorium ausgeführten Darstellungen ist eine derartige Beobachtung nicht gemacht worden, es schien vielmehr das Dichlorhydrin ein einheitliches Produkt zu sein. Um hierüber grössere Sicherheit zu erlangen, hat Herr Watt die Darstellung nochmals wiederholt und dabei eine besondere Sorgfalt den fractionirten Destillationen zugewendet. Die Darstellung geschah in folgender Weise: 1 Kil. Glycerin (1,25 sp. Gew.) und 1 Kil. Essigsäurehydrat wurden gemischt und trockne Salzsäure aus 1440 Grm. Kochsalz eingeleitet; nach 24 Stunden wurde die Mischung auf 100° erwärmt, wieder Salzsäure (aus 720 Grm. Kochsalz) eingeleitet, stehen gelassen und schliesslich unter Abkühlen nochmals mit der gleichen Menge Salzsäure behandelt. Die stark rauchende Flüssigkeit wurde in grosse Ballons eingeschlossen und 48 Stunden auf 100° erbitzt; beim Oeffnen war kein Druck bemerkbar, die Flüssigkeit rauchte noch schwach. Das Ganze wurde jetzt der fractionirten Destillation unterworfen und nach 6maligem Fractioniren die zwischen 170 und 200° übergehenden Antheile mit einer Lösung von kohlensaurem Natron geschüttelt, dann mit Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Diese letztere Operation ist umständlich und zeitraubend und kann wahrscheinlich ohne den geringsten Nachtheil unterbleiben, wenigstens liess sich in den Siedepunkten nach dem Waschen und Trocknen keine Veränderung bemerken. Das trockne Produkt wurde jetzt weiter fractionirt und dabei von 2 und 2 Graden aufgefangen. Bei wiederholtem Destilliren wurden die zwischen 180 und 190° übergehenden Mengen immer geringer, die zwischen 173 und 175° destillirende Flüssigkeit

V/I/17

nahm dagegen bedeutend zu. Nach öfterem Destilliren ging die Hauptmenge des Produktes bei dieser Temperatur über, die Fractionen zwischen $180-190^{\circ}$ waren sehr gering geworden und erst bei höheren Temperaturen destillirte etwas mehr. Somit war bei der befolgten Darstellungsweise eine zweite Modification in irgend erheblicher Menge nicht entstanden; die anfänglich zwischen 182 und 184° (dem Siedepunkt des zweiten Dichlorhydrins) überdestillirten Antheile spalteten sich in niedrig siedende und hochsiedende.

Den ganzen Verlauf der fractionirten Destillation der durch 6maliges Fractioniren aus dem Rohprodukt erhaltenen Flüssigkeit lässt am besten die beigeheftete Tabelle (II.) erkennen. Die den Siedepunktscurven beigeetzten Zahlen bedeuten die Ordnungsnummern der Destillation; einerseits sind dann weiter die Temperaturgrade, andererseits die bei diesen Temperaturgraden übergegangenen Flüssigkeitsmengen angegeben. Bei der 7. Destillation ist noch kein constanter Siedepunkt zu erkennen, die Curve steigt allmählig; aber schon bei der eilften und zwölften, mehr noch bei der dreizehnten stand das Thermometer lange Zeit constant zwischen 173 und 175° , dann stieg es aber rasch bis über 190° , wie es die Curven andeuten. Es entstehen also nicht immer zwei isomere Dichlorhydrine und mag vielleicht das oben erwähnte 48stündige Erhitzen der mit Salzsäure gesättigten Flüssigkeit auf 100° von einigem Einfluss sein, vielleicht ist auch die Concentration der Essigsäure und des Glycerins von Bedeutung. Uebrigens giebt auch Pazschke an, ein constant siedendes Dichlorhydrin erhalten zu haben. Das sp. Gew. des erhaltenen Dichlorhydrins betrug bei 16°C . $1,369$, der Siedepunkt (Thermometer im Dampf) war $176-177^{\circ}$.

Hr. Watt hat auch einige Oxydationsversuche mit Dichlorhydrin ausgeführt, über welchen Gegenstand bereits von Markownikow eine vorläufige Mittheilung vorliegt. Markownikow hat Dichlorhydrin aus Epichlorhydrin mit Chromsäuremischung behandelt, und vermuthet die Bildung von Dichloraceton. Er giebt in Folge dessen dem Dichlorhydrin die Formel: $\text{CH}_2\text{Cl} \dots \text{CH} \cdot \text{OH} \dots \text{CH}_2\text{Cl}$, während Hübner und Müller demselben Dichlorhydrin die Formel: $\text{CH}_2\text{Cl} \dots \text{CHCl} \dots \text{CH}_2\text{OH}$ beilegen. Die Bildung von Dichloraceton bei der Oxydation würde allerdings zu Gunsten der ersteren Formel sprechen, denn eine Verbindung von der zweiten Formel kann kein Dichloraceton geben, sondern muss sich zu Dichlorpropionsäure oder zu Monochloressigsäure oxydiren. Die letztere Säure wird oben auch sicher bei weiterer Oxydation des Dichloracetons entstehen und ihre Bildung kann daher, wenn kein Dichloraceton beobachtet wird, wenig beweisen. Unsere Versuche haben zu keinem sicheren Resultat geführt, obgleich sie in mannichfacher Weise abgeändert wurden. Es trat wohl der äusserst scharfe Geruch nach Dichloraceton auf, aber

die Hauptmenge des Dichlorhydrins wurde in eine Säure verwandelt, welche in Eigenschaften u. s. w. mit Monochloressigsäure übereinstimmte. Auch wenn in der Weise oxydirt wurde, dass ein grosser Theil des Dichlorhydrins nicht angegriffen wurde, war jene Säure entstanden. Das wiedergewonnene Dichlorhydrin besass den erwähnten scharfen Geruch, hatte aber den richtigen Siedepunkt und gab mit Natriumbisulfit keine Verbindung. Wurde Salpetersäure zur Oxydation genommen, so bildete sich Oxalsäure und eine geringe Menge Oel, welches dem charakteristischen Geruche nach Chlorpikrin zu sein schien.

68. Jacob Myers: Ueber das Trocknen der Gase.

(Eingegangen am 15. März 1872; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In meiner Promotionsschrift sind einige Versuche erwähnt, in denen schweflige Säure über siedenden Schwefel geleitet wurde. Hinsichtlich des Zweckes, wozu ich sie ausführte, waren sie erfolglos; doch lehrten sie mich eine andere Thatsache kennen. Wenn ich nämlich die zur Aufnahme des überdestillirenden Schwefels dienende Vorlage mit ein wenig destillirtem Wasser unerschütterte, so war darin stets Pentathionsäure enthalten. Es lag auf der Hand, dies einem Gehalte der schwefligen Säure an Schwefelwasserstoff zuzuschreiben, der durch die Reaction des siedenden Schwefels auf die Feuchtigkeit der schwefligen Säure gebildet worden war. Zwar war diese mittelst einer langen Chlorcalciumröhre, einer Waschflasche mit reiner Schwefelsäure und über mit Schwefelsäure getränkten Glasperlen getrocknet, musste aber doch noch Wasser enthalten haben, das von dem Schwefel zu Schwefelwasserstoff umgesetzt wurde.

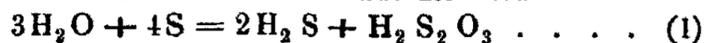
Damals fehlte mir die Gelegenheit, diese Beobachtung weiter zu verfolgen, und erst neuerdings habe ich sie wieder aufgefasst. Ich fügte zu den Trockensubstanzen diesmal noch wasserfreie Phosphorsäure, und auch dann fand ich in dem Spülwasser der Vorlage Pentathionsäure. Andere Gase, z. B. Stickstoff und Kohlensäure, womit ich diese Versuche wiederholte, gaben zwar, wie leicht verständlich, keine Pentathionsäure, dagegen eine deutliche Reaction auf Schwefelwasserstoff. Es steht somit fest, dass Gase, getrocknet mittelst der bekannten oben aufgezählten Trockensubstanzen, noch Wasser enthalten, das von siedendem Schwefel zersetzt werden kann. Um die Möglichkeit auszuschliessen, dass der gebildete Schwefelwasserstoff von organischer Substanz des Schwefels herrühren könnte, oder von der Einwirkung des Schwefeldampfes auf den Kork oder Kautschukpfropfen der Röhre oder der Retorte, wenn der Schwefel erhitzt wurde, hatte ich aus der Mitte einer Schwefelstange mit-

telst eines blanken Messers eine Quantität auf ein Platinblech abgeschabt, und brachte so diese in eine 35 Centimeter lange, 12 Millimeter breite, am Ende geschlossene Röhre, worauf ein Gasleitungs-röhrchen dicht bei dem geschlossenen Ende angelöthet war, so dass der Schwefel wenigstens 15 Centimeter von der mittelst eines Kautschukpfropfen geschlossenen Oeffnung der Röhre entfernt war. Brachte ich einen mit alkalischer Bleilösung getränkten Papierstreifen in den Kautschukpfropfen der Gasleitungs-röhre hinein, so wurde, wenn eines der drei Gase über den siedenden Schwefel strich, er augenblicklich gebräunt. Diese Röhre mit Schwefel habe ich niemals wieder geöffnet, und stets benutzt bei den Versuchen, die ich jetzt besprechen will.

So weit mir bekannt, haben nur Pettenkofer und Fresenius Versuche über das Verhalten der Trockensubstanzen angestellt. Der Erstgenannte fand, dass Chlorcalcium bei weitem concentrirter Schwefelsäure nachsteht, und der Zweite ist nach einer genaueren Untersuchung der verschiedenen Trockensubstanzen zu dem Resultat gelangt: dass die gebräuchlichen Trockensubstanzen, in Betreff der wasserentziehenden Kraft, sich in nachstehender Weise folgen:

Gebrannter Kalk,
 Entwässerter Kupfervitriol,
 Chlorcalcium (bröckliges oder geschmolzenes),
 Concentrirte Schwefelsäure,
 Wasserfreie Phosphorsäure.

Der Zufall hatte mir in dem Schwefel eine Substanz gegeben, die die geringsten Spuren Wassers anzuzeigen vermag, und bei weiterem Sinnen mag sich wohl keine zu diesem Zwecke besser geeignete finden. Ich wollte jetzt diese Reaction benutzen zur quantitativen Bestimmung des Wassergehaltes eines so viel wie möglich getrockneten Gases, nämlich des Stickstoffs, und nahm als Grundlage der Berechnung die von mir aufgestellte Formel für die zwischen Wasserdampf und siedendem Schwefel stattfindende Reaction:



Zu dieser Bestimmung führte ich das Gas, als es aus der Röhre mit siedendem Schwefel kam, in ein kleines Kochfläschchen zur Aufnahme des überdestillirenden Schwefels, und alsdann in ein ähnliches Fläschchen, worin 10 CC. einer Silbernitratlösung von bekanntem Gehalte waren. Der Stickstoff befand sich in einem Perspirator und war bereitet aus salpetrigsaurem Ammon. Als bald bildete sich im Zuleitungsrohre der Silberlösung enthaltenden Fläschchens ein Anflug von Schwefelsilber, wobei jedoch bemerkt wurde, dass die Farbe des Niederschlags nicht schwarz sondern braun war, ja in der Flüssigkeit waren gelbe Flocken suspendirt, die allmählig braun und zuletzt schwarz wurden. Dies deutet auf die Bildung von unterschwefligsaurem Silberoxyd,

sowie denn auch immer in dem als Vorlage dienenden Kochfläschchen, worin nur eine geringe Menge Schwefel sich abgelagert hatte, nach Entfernung des Schwefelwasserstoffgases durch Einblasen von Luft, unterschweflige Säure nachzuweisen war. Als 2200 CC. Stickstoff, bei einer Barometerhöhe von 751.2 Mm. *) und 6° C. durchgeleitet waren, wurde das Kochfläschchen mit der Silberlösung weggenommen und ein anderes, ebenfalls 10 CC. Silberlösung enthaltendes, eingeschaltet, durch welches 1445 CC. Stickstoffgas bei derselben Barometerhöhe und Temperatur geleitet wurden. Ein dritter Versuch wurde mit Kohlensäure angestellt; doch, wie zu erwarten war, enthielt das Gas schweflige Säure und diese beeinträchtigte das Resultat.

In den zwei ersten Fläschchen wurde der Niederschlag von Schwefelsilber und die gebildete Schwefelsäure bestimmt, in dem dritten das Schwefelsilber, weil sich daraus schon ergab, dass, wie auch nicht anders möglich, die bei der Reaction der Kohlensäure auf siedenden Schwefel gebildete schweflige Säure bei der Bildung von Schwefelsilber mit im Spiel war.

Im Fläschchen No. 1 fand ich:

Schwefelsilber . . 0.0316 grm.
Baryumsulfat . . 0.0207 -

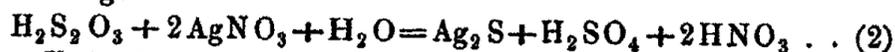
Im Fläschchen No. 2:

Schwefelsilber . . 0.0183 grm.
Baryumsulfat . . 0.0133 -

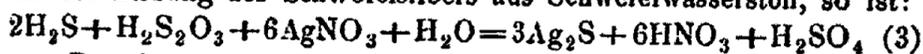
Im Fläschchen No. 3, durchgeleitet 940 CC. Kohlensäure.

Schwefelsilber . . 0.0166 grm.

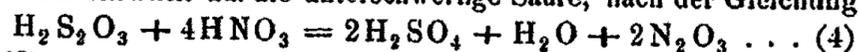
Für das Entstehen der Schwefelsäure hat man die folgende Gleichung:



Verbindet man diese Formel mit der oben gegebenen für die Reaction des Wasserdampfes auf Schwefel, dabei Rücksicht nehmend auf die Bildung des Schwefelsilbers aus Schwefelwasserstoff, so ist:

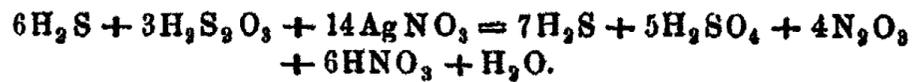


Berechnet man aber nach dieser Gleichung die Menge Baryumsulfat aus der gefundenen Menge Schwefelsilber in beiden Fläschchen, so ist diese nur die kleinste Hälfte der gefundenen Menge. Die Umsetzung hat also offenbar nicht nach dieser Gleichung stattgefunden, wie es ferner auch einleuchtet, dass die freigewordene Salpetersäure oxydirend einwirkt auf die unterschweflige Säure, nach der Gleichung:



Nimmt man nun an, dass 2 Moleküle unterschwefliger Säure sich nach dieser Gleichung und 1 Molekül sich nach Gleichung (2) umsetzen, so hat man:

*) Ich maass das durchgeleitete Gas nach dem Auffangen in einem calibrirten Gefäße.



Berechnet man nun nach dieser Gleichung die Menge Baryumsulfat aus der gefundenen Menge Schwefelsilber, so resultirt:

für Fläschchen No. 1 . . .	0.0212 gm.
gefunden . . .	0.0207 -
für Fläschchen No. 2 . . .	0.0123 gm.
gefunden . . .	0.0130 -

eine Uebereinstimmung, die genügend genannt werden darf.

Der Wassergehalt des getrockneten Wasserstoffs lässt sich also berechnen aus der Gleichung (1), wenn man für 4S den Schwefel des Schwefelsilbers und der Schwefelsäure nimmt. Man erhält dann für 1 Liter, bei 760 Mm. Barometerhöhe und 0° C.:

aus Fläschchen No. 1	0.0013725 gm. Wasser,
- - - - - No. 2	0.001264 - - -
im Mittel . . .	0.0013182 gm. Wasser.

Diese Untersuchungen wurden unternommen in Hinsicht auf die Synthese des Schwefelwasserstoffs durch Wasserstoff-Zuführen über siedenden Schwefel. Corenwinder *), Cossa **) und Merz und Weith ***) haben diese mit günstigem Erfolge ausgeführt und Versuche, von mir angestellt, gaben gleiches Resultat, wiewohl ich glaube mehr Mühe auf Reinheit und Trockenheit des Wasserstoffgases und des Schwefels verwandt zu haben, als einer der genannten Forscher. Trotz dieses scheinbaren Gelingens der obengenannten Synthese glaubte ich schon damals †), dass eine Beimengung des Wasserstoffgases die Ursache der Bildung des Schwefelwasserstoffs sei, und das Ergebniss der hier mitgetheilten Versuche hat diese Annahme noch mehr bestätigt. Aufs neue ist diese Synthese auf die angegebene Weise in Frage gestellt, und ich hoffe baldigst mich damit wieder zu beschäftigen und zur Zeit davon der Gesellschaft Mittheilung zu machen.

Diese Untersuchungen waren beinahe vollendet, als man mich aufmerksam machte, dass in den *Comptes rendus* der Pariser *Académie des Sciences* von Dubrunfaut Versuche veröffentlicht waren, wodurch ebenfalls constatirt wurde, dass die sogenannten trocknen Gase noch Feuchtigkeit enthalten, die er zu 0.005 gm. pro Liter bestimmte. Er war zu diesem Schlusse gelangt, weil ihn Versuche gelehrt hatten, dass sogenannte trockene Gase Anlass gaben zur Kohlensäure-Entwickelung, wenn sie über kohlen-sauren Kalk, der unter Rothglühhitze

*) Ann. Chem. Pharm. LXXXIV. p. 225.

**) Diese Berichte 1868. S. 117.

***) Diese Berichte 1869. S. 941.

†) Promotionschrift (1871) S. 49.

erhitzt war, geführt wurden. Ebenfalls hatten Versuche ihm ergeben, dass Kohle nicht im Stande ist, Kohlensäure zu reduciren ohne Mithilfe von Wasser, und nicht im Sauerstoff zu verbrennen vermag ohne dieselbe Hilfe. Sofort erhob sich Dumas gegen diese Schlussfolgerung und in der nächsten Sitzung theilte er einen Versuch mit, wodurch er glaubte, den Versuch Dubrunfaut's widerlegt zu haben. Sein Versuch war folgender: absolut reinen Graphit verbrannte er in absolut reinem und trockenem Sauerstoff.

Jeder wird beistimmen, dass das Hauptmoment dieses Versuches in der Trockenheit des Sauerstoffs liegt. Nun hat Dumas verhältnissmässig viel mehr Mühe verwandt auf die Reindarstellung des Graphits, als auf das Trocknen des Sauerstoffs. Dieser aber befand sich in einem mit Wasser gefüllten Perspirator, woraus er in Trockenröhren gelangte, die mit frisch geschmolzenem Kalihydrat und frisch getrockneter Schwefelsäure gefüllt waren. Nun hält Dumas diesen Sauerstoff für trocken, wenn das mit Schwefelsäure gefüllte Trockenrohr gleich vor und hinter dem Verbrennungsraume kein vermehrtes Gewicht zeigt. Den oben erwähnten Untersuchungen von Fresenius zufolge nimmt wasserfreie Phosphorsäure aus Gasen, durch concentrirte Schwefelsäure so weit getrocknet, dass diese davon kein Wasser mehr entzieht, noch Wasser auf, so dass der von Dumas angewandte Sauerstoff selbst nicht so weit trocken war, als es mit den bis jetzt bekannten Mitteln zu erreichen ist. Fremd klingt die von Dumas vorgebrachte Entschuldigung, warum er sich nicht der wasserfreien Phosphorsäure bedient hat, nämlich: dass ihre Bereitung und Anwendung sehr mühsam ist. Wenn eine Widerlegung der Versuche Dubrunfaut's ihre Kraft von der Sorgfalt, womit der verwandte Sauerstoff getrocknet ist, entlehnen soll, darf keine Mühe gespart werden, die zu diesem Ziele führen kann.

Ohne mich im Mindesten zu Gunsten der von Dubrunfaut gestellten Behauptung auszusprechen, wird es wohl einleuchten, dass ich dem Dumas'schen Versuche keine Beweiskraft beilegen kann, selbst wenn er Phosphorsäureanhydrid als Trockensubstanz angewandt hätte.

Auch die Berechnung des Aequivalentgewichtes des Kohlenstoffs aus der gebildeten Menge Kohlensäure und dem Gewichte des verbrannten Graphits kann keine Stütze sein für die Annahme, dass der Sauerstoff trocken war. Aus 7.0635 grm. Graphit und dem Gewichte der gebildeten Kohlensäure, nämlich 25.873 grm., bei der Annahme, dass diese kein Wasser enthält, berechnet sich das Aequivalent des Kohlenstoffs zu 6.0084, wenn das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16. Diese Menge Kohlensäure war gebildet aus 13 Litern Sauerstoff. Giebt man dieser einen Wassergehalt nach Dubrunfaut, nämlich 0.005 pro Liter, so wird Aeq. C = 6.029. Nun sagt Dumas, dass letztere Zahl viel zu hoch sei, zu viel differire von der

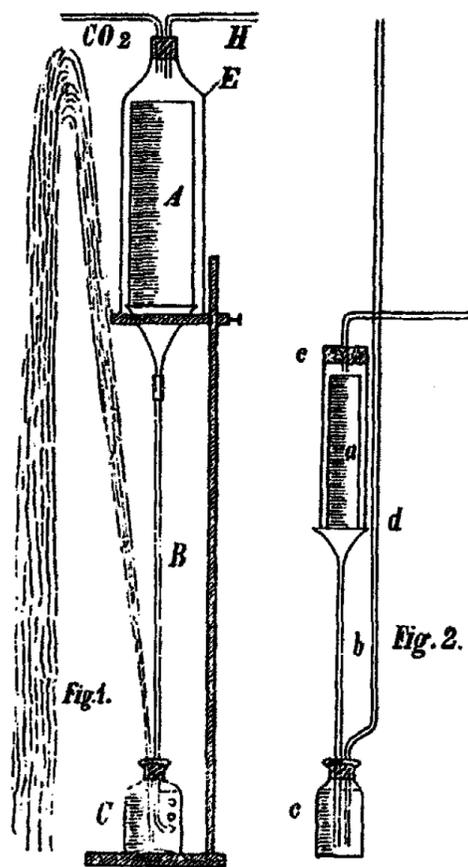
allgemein angenommenen, die jeder Berechnung der organischen Chemie zu Grunde liegt. Giebt man aber den 13 Litern Sauerstoff die im Mittel pro Liter von mir gefundene Wassermenge, so wird Aeq. C = 6.0123, also nur 0.48 pCt. grösser als die Zahl 6.0084. Noch günstiger wird der Fall, wenn man das von Stas bestimmte Atomgewicht des Sauerstoffs 15.96, H = 1 für die Berechnung zu Grunde legt. War der Sauerstoff Dumas's absolut trocken, so ist Aeq. C = 5.993; enthielt er die von Dubrunfaut angegebene Wassermenge, so ist Aeq. C = 6.014; und bei der von mir bestimmten Wassermenge, Aeq. C = 5.998. Die letzte Zahl stimmt gewiss am besten überein mit dem allgemein angenommenen Atomgewichte des Kohlenstoffs, so dass, meinem Dafürhalten nach, aus der Berechnung des Äquivalentgewichtes des Kohlenstoffs aus dem Dumas'schen Versuche kein Argument entstehen kann zu Gunsten des Trockenseins des verwandten Sauerstoffs.

Amsterdam, 12. März 1872.

69. Ferd. Fischer: Vorlesungsversuche.

(Eingegangen am 25. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

1. Diffusionserscheinungen.



Um die Kraft zu zeigen, mit der die Diffusion der Gase durch poröse Scheidewände vor sich geht, bediene ich mich des Apparates Fig. 1. Eine poröse Thonzelle A von 70^{mm} Durchmesser und 200^{mm} Höhe wird mit Siegellack völlig luftdicht auf einen Trichter gekittet, der mit dem 1000^{mm} langen (verkürzt gezeichneten) Glasrohr B verbunden ist. Die zweite Durchbohrung des Korkes auf der Flasche C trägt ein Stück Glasrohr, welches oben zu einer Spitze ausgezogen ist. Wird nun in die Glocke E Kohlensäure geleitet, so steigt die gefärbte Flüssigkeit aus C in B etwa 150^{mm} hoch. Wird aber durch das andere Rohr ein starker Strom Wasserstoff eingeführt, so spritzt fast augenblicklich ein 1500^{mm} hoher Flüssigkeitsstrahl aus C empor. (Vergl. Wöhler, diese Ber. IV. 10.)

2. Bestimmung des sp. G. von Gasen.

Um in Vorlesungen das specifische Gewicht der Gase zur Anschauung zu bringen, benutze ich Apparat Fig. 2. Die poröse Thonzelle a von 40^{mm} Durchmesser und 120^{mm} Höhe ist auf das Trichterrohr b gekittet; d ist ein 2000^{mm} langes Glasrohr, e ein gewöhnlicher Lampencylinder, der mit einem durchbohrten Korke verschlossen ist und von dem etwas vorstehenden Trichterrande getragen wird; die Flasche c ist mit roth gefärbtem Wasser gefüllt. Wird nun in e ein Gas geleitet, welches schwerer ist als atmosphärische Luft, so steigt die Flüssigkeit in b und zwar um so höher, je schwerer das Gas ist. Gase, die leichter sind, treiben das Wasser in d um so höher, je leichter das Gas; z. B. Wasserstoff 2000^{mm}, Leuchtgas 700^{mm} u. s. w.

Hannover, 22. März.

70. O. Hesse: Ueber Chinamin, ein neues Chinaalkaloid.

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

Die in Britisch-Indien cultivirte *Cinchona succirubra* ist jetzt so weit entwickelt, dass davon erhebliche Mengen gewonnen und exportirt werden können, so dass man gegenwärtig nicht selten die Gelegenheit haben kann, sich von dem wirklichen Werth dieser Rinde, welcher nach Howard nicht gering sein soll, überzeugen zu können. Diese Rinde enthält nun nach meinen Untersuchungen relativ viel Chinidin, etwas Chinin und in wechselnder Menge noch andere Alkaloide, worunter auch eine neue Substanz, welche ich Chinamin nenne.

Das Chinamin krystallisirt in äusserst zarten, langen asbestartigen, weissen Prismen, welche kein Krystallwasser enthalten. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht in Aether, noch leichter darin bei dessen Siedetemperatur und krystallisirt daraus beim Erkalten resp. Verdampfen der Lösung. Alkohol und Petroleumäther lösen es leicht, besonders in der Wärme und scheiden es ebenfalls in der bezeichneten Form wieder ab. In verdünntem Alkohol löst sich das Chinamin sehr wenig und ist unlöslich in Wasser. Ebenso besitzen Kalilauge und Ammoniak nicht die Fähigkeit, das Alkaloid zu lösen; sie scheiden es daher aus seinen Salzlösungen ab und zwar in der Form zarter Prismen, nachdem vorher milchige Trübung der Lösung eintrat.

Seine alkoholische Lösung reagirt basisch, neutralisirt dem entsprechend verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure und bildet damit Salze, welche sich sehr leicht in Wasser lösen. Von beiden Salzen ist das Chlorhydrat amorph, das andre Salz, das neutrale Sulfat

nämlich, schwierig in Krystallen zu erhalten. Die beobachteten Formen sind sechseitige Blättchen und kurze Prismen.

Das Platinsalz ist ein gelber amorpher Niederschlag, der sich nur in der concentrirten wässrigen Lösung des Chlorhydrats bilden kann, indem sich dieses Doppelsalz schon bei gewöhnlicher Temperatur äusserst leicht in Wasser löst. Nicht minder charakteristisch für das Chinamin ist sein Verhalten zu Goldchlorid, denn letzteres erzeugt in der Lösung des Chlorhydrats einen gelblich weissen, amorphen Niederschlag, der sich alsbald purpurroth färbt und Gold abscheidet, während die darüber stehende Lösung eine purpurrothe, später braunrothe Farbe annimmt. Mit Eisenchlorid konnte keine bemerkenswerthe Reaction erzielt werden.

Das Chinamin zeigt in verdünnter saurer Lösung nicht die geringste Fluorescenz. Obwohl es bezüglich seiner Löslichkeit in Aether zwischen Chinin und Conchinin zu stellen wäre, so giebt es doch nicht die grüne Färbung mit Chlor und Ammoniak, wie die genannten Alkaloide. Zwar tritt auf Zusatz von Chlor eine gelbliche Färbung der Lösung ein, aber beim Uebersättigen mit Ammoniak entsteht ein gelblicher amorpher Niederschlag von verändertem Alkaloid.

Das neue Alkaloid löst sich in concentrirter Schwefelsäure farblos, beim Erwärmen dieselbe gelb bis braun färbend. Dagegen löst es sich in concentrirter Salpetersäure mit gelber Farbe, welche später von selbst orangeroth wird, endlich verblasst.

Das Chinamin schmilzt bei 172° C. und erstarrt beim Erkalten strahlig krystallinisch, jedoch nur dann, wenn das Erhitzen wenige Minuten lang angehalten hat. Dauert es aber etwas länger, so verändert sich das Alkaloid und wird braun und amorph.

Das Chinamin für sich schmeckt kaum bitter, aber in Verbindung mit Säuren ist es ziemlich bitter.

Die bis jetzt dargestellte Menge von Chinamin würde allenfalls hinreichen, um dessen elementare Zusammensetzung ermitteln zu können, ich habe aber geglaubt damit warten zu sollen, bis ich grössere Mengen von diesem Alkaloid dargestellt haben werde. Da mir die Firma Friedr. Jobst in Stuttgart in der Beschaffung des erforderlichen Rohmaterials hilfreich die Hand geboten hat, so hoffe ich, dass diese Untersuchung bald zu Ende geführt werden kann.

Vergleichen wir nun noch das Chinamin mit den andern Alkaloiden, welche bis jetzt in den Chinarinden aufgefunden worden sind, so kommt nur das Paytin in Betracht, indem sich beide Alkaloide zu Goldchlorid sehr ähnlich verhalten, aber die übrigen Eigenschaften des Paytins sind der Art, dass eine Verwechslung beider nicht wohl möglich ist.

71. Fr. Landolph: Ueber einige Derivate des Cymols.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; mitgetheilt von Th. Zincke.)

Das Cymol ist bis jetzt nur in sehr beschränktem Maasse einer genauern Untersuchung unterworfen worden. Man hat ausser den Oxydationsprodukten, der Sulfosäure und der Trinitroverbindung kein gut charakterisirtes Derivat daraus dargestellt. Es hat dieses wohl hauptsächlich seinen Grund darin gehabt, dass einerseits das theure *Oleum cumini* nur wenig Cymol enthält, andererseits aber die Darstellung von Cymol aus Kampfer durch Destillation mit Chlorzink eine mühsame und wenig Ausbeute liefernde Arbeit ist. Seit jedoch Pott anstatt Chlorzink fünffach Schwefelphosphor in Anwendung gebracht hat, ist die Darstellung keine so schwierige und man kann das Cymol in grösserer Menge und völlig rein gewinnen.

Das Cymol gehört bekanntlich der Parareihe an; es liefert bei der Oxydation Toluylsäure und Terephtalsäure, so dass es ein schätzbares Material zur Darstellung reiner Toluylsäure geworden ist und daher in vielen Fällen das synthetische Dimethylbenzol ersetzen kann. Es ist dieses letztere nicht unwichtig, denn seit Fittig in dem gewöhnlichen Xylol zwei isomere Xylole nachgewiesen hat,*) ist eine Revision der älteren Arbeiten über Xylol zur Nothwendigkeit geworden; es gilt dieses besonders von den durch Oxydation substituirtter Xylole erhaltenen Substitutionsprodukten der Toluylsäure, denn nur in den wenigsten Fällen weiss man, ob dieselben der gewöhnlichen Toluylsäure oder der Isotoluylsäure entsprechen.

Aber das Cymol konnte möglicherweise auch weiter zur Darstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe mit drei Seitenketten benutzt werden; die so erhaltenen Kohlenwasserstoffe müssen dann bei der Oxydation dieselben Produkte liefern, wie die aus reinem Paraxylole dargestellten.

Herr Landolph hat nun zunächst Monobromcymol durch Eintropfen von Brom in das mit etwas Jod versetzte und gut abgekühlte Cymol dargestellt. Durch Destillation mit Wasserdämpfen und wiederholtes Fraktioniren gereinigt, bildet das Monobromcymol

$C_6H_3Br \begin{cases} CH_3 \\ C_3H_7 \end{cases}$ eine wasserhelle, schwach cymolartig riechende

*) Uebrigens kommen auch Xylole im Handel vor, welche nur aus einer Modification bestehen, oder eine zweite nur in verschwindend kleiner Menge enthalten. Ich habe in letzter Zeit ein Xylol untersucht, welches Hr. Professor Kekulé 1867 von Coupier erhalten hatte und welches bei der Oxydation nur Terephtalsäure lieferte. Ein anderes, von Henner & Co. bezogenes Xylol, welches übrigens noch Benzol und Toluol enthielt, gab bei der Oxydation nur Isophtalsäure. Dieses letztere Xylol war der Angabe nach durch die Sulfosäure gereinigt und es scheint daher, als könne auf diese Weise eine Trennung der beiden Xylole, oder doch eine Reindarstellung des Isoxylole erreicht werden. Th. Z.

Flüssigkeit. Es siedet bei 228 — 229° (Thermometerkugel im Dampf); bei 233 — 235°, wenn sich die ganze Quecksilbersäule im Dampfe der Flüssigkeit befindet. Das sp. Gew. beträgt bei 17,5° 1,269. Das Brom ist in dieser Verbindung mit ausserordentlicher Festigkeit gebunden; es gelang nicht, das Bromcymol durch Einwirkung von Jodmethyl und Natrium in Dimethylpropylbenzol überzuführen oder durch Natrium und Kohlensäure in eine Monocarbonsäure umzuwandeln. Die Festigkeit, mit welcher die Haloide in derartigen Benzolderivaten gebunden sind, hängt augenscheinlich von der Stellung derselben ab; nehmen die Haloidatome den Paraplatz ein, so werden sie mit Leichtigkeit ausgetauscht, stehen sie an einem der andern Plätze, so findet nur schwer oder gar nicht ein Austausch statt.

Bessere Resultate wurden bei der Oxydation des Bromcymols erhalten. Von verdünnter Salpetersäure (1 Theil gewöhnliche Säure, 4 Theile Wasser) wird das Bromcymol mit Leichtigkeit oxydirt; es entsteht eine Bromtoluylsäure. Aehnlich wirkt eine Mischung von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure; es bildet sich hier, wenn auch in geringerer Menge, dieselbe Bromtoluylsäure, aber keine 2-basische Säure, während ein Theil des Bromcymols zerstört wird.

Die Bromtoluylsäure $C_6H_3Br \begin{cases} CH_3 \\ CO_2H \end{cases}$ ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich, sie krystallisirt aus letzterem in feinen Nadeln oder Blättchen. Heisser verdünnter Weingeist löst die Säure leicht und scheidet sie beim Erkalten in glänzenden Blättchen ab; auch in Aether, Chloroform u. s. w. ist sie leicht löslich. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sich die Bromtoluylsäure; ihr Schmelzpunkt liegt bei 203 — 204°, sie sublimirt in schönen glänzenden, breiten Nadeln. Durch Behandeln mit Natriumamalgam wird mit Leichtigkeit alles Brom entzogen, man erhält die gewöhnliche bei 176° schmelzende Toluylsäure. Ein Oxydationsgemisch von Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure wirkt zerstörend ein, es tritt Kohlensäure und freies Brom auf, aber der grösste Theil der Säure ist selbst nach tagelangem Kochen unverändert. Eine zweibasische Säure konnte hier so wenig wie bei der Oxydation des Bromcymols nachgewiesen werden.

Das Calciumsalz $Ca(C_6H_3BrO_2)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ krystallisirt aus heissem Wasser in schönen, baumartig verzweigten Nadeln. In kaltem Wasser ist es schwer löslich.

Das Baryumsalz $Ba(C_6H_3BrO_2)_2 + 4H_2O$ gleicht im äussern Habitus dem Calciumsalz, es ist aber in kaltem und auch in heissem Wasser schwerer löslich.

Bromnitrotoluylsäure $C_6H_2(NO_2)Br \begin{cases} CH_3 \\ CO_2H \end{cases}$. Trägt man Bromtoluylsäure in erwärmte, ganz concentrirte Salpetersäure

ein, so löst sie sich langsam auf und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich die Nitrosäure ab. Zweckmässiger ist es, die Lösung noch einige Zeit zu digeriren und erst dann in Wasser zu giessen. Die Bromnitrotoluylsäure ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser löslich, aus welchem sie in nadelförmigen Krystallen anschiesst. In Alkohol, Aether, Benzol ist sie löslich, aus heissem, verdünntem Weingeist krystallisirt sie in langen feinen, verästelten Nadeln; mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig. Die Säure zeigt keinen constanten Schmelzpunkt, sie zersetzt sich während des Schmelzens, welches ungefähr bei 170 bis 180° stattfindet, unter Braunfärbung. Ihr Baryumsalz lässt sich aus Wasser nur schwierig in guten Krystallen erhalten; beim Verdampfen einer wässrigen Lösung scheiden sich blättrige Krystalle ab, die, einmal abgeschieden, vom Wasser nur langsam gelöst werden. Besser krystallisirt das Salz aus heissem, verdünntem Weingeist, man erhält es in sternförmig gruppirten Nadeln, welche der Formel $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2\text{BrO}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ entsprechen.

Ob nun die auf erwähnte Weise dargestellte Bromtoluylsäure identisch ist oder nicht mit einer der bis jetzt bekannten Bromtoluylsäuren lässt sich mit Sicherheit nicht entscheiden.

In den Eigenschaften stimmen sowohl die freien Säuren, als auch deren Salze mit der von Ahrens (Ann. Ch. Pharm. 147. 31) aus Steinkohlenxylool dargestellten Bromtoluylsäure überein; doch kann eine Identität wohl kaum stattfinden, da Ahrens einer weitem Mittheilung zu Folge (Zeitschr. Chem. 1869. 102) aus jener Säure durch Reduktion Isotoluylsäure erhalten hat, während die aus Bromcymol dargestellte bei gleicher Behandlung gewöhnliche Toluylsäure liefert. Sie wird aber wahrscheinlich identisch sein mit einer aus reinem Paraxylool darstellbaren Bromtoluylsäure. Das Paraxylool kann allerdings nur ein Bromxylool liefern, bei der Oxydation können aber aus demselben 2 Bromtoluylsäuren entstehen, je nachdem das in der Nähe des Broms befindliche oder das von demselben entfernt stehende Methyl oxydirt wird; die Säuren müssen den Stellungen 1, 2, 4 und 1, 3, 4 entsprechen. Das Cymol ist ebenfalls ein Paraderivat, es kann beim Bromiren 2 Bromcymole — 1, 2, 4 und 1, 3, 4 — liefern, die bei der Oxydation je eine Säure geben werden, da hier stets das Propyl zuerst der Oxydation unterliegt. Bei den obigen Versuchen wurde immer nur eine Bromtoluylsäure erhalten und es ist daher wohl anzunehmen, dass das Bromcymol im Wesentlichen aus einer Modification besteht.

Gelegentlich der erwähnten Untersuchung hat Hr. Landolph versucht, aus den hochsiedenden Nebenprodukten von der Cymol-

darstellung, welche sich im hiesigen Laboratorium in Menge angesammelt hatten, das von Fittig, Köbrich und Jilke entdeckte Laurool abzuscheiden. Es gelang jedoch nicht, einen derartigen Kohlenwasserstoff zu erhalten; jene Produkte stellten sich als Gemenge von Cymol mit phenolartigen Körpern heraus.

Es scheint demnach, als verlief die Einwirkung des fünffach Schwefelphosphors auf Kampfer in einer andern Weise als die des Chlorzinks.

72. Giov. Barbaglia: Ueber die Benzylsulfosäure.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn, mitgetheilt von Aug. Kekulé; eingegangen am 29. März.)

Als Sulfosäuren oder Sulfonsäuren bezeichnet man bekanntlich wesentlich diejenigen schwefelhaltigen Säuren, welche bei Einwirkung von Schwefelsäure auf aromatische Substanzen gebildet werden. Die Beobachtung, daß derartige Säuren durch schrittweise Reduktion in Sulfhydrate umgewandelt werden können, hat zu dem Schluß geführt, der Schwefelsäurerest: SO_3H stehe mit der Kohlenstoffgruppe des Benzols durch Vermittlung des Schwefels in Verbindung. Der Name Sulfosäuren oder Sulfonsäuren ist dann auch auf zahlreiche schwefelhaltige Säuren aus der Klasse der Fettkörper ausgedehnt worden, nicht nur auf diejenigen, die durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Schwefelsäure-Anhydrid auf gewisse Substanzen gebildet werden, sondern auch auf alle die Säuren, welche durch Oxydation von Sulfhydraten, von Bisulfiden, von Sulfoeyanaten etc. erhalten werden können. Für alle diese Substanzen hat man natürlich auch eine analoge Constitution angenommen wie für die Sulfosäuren der aromatischen Gruppe. Man erinnert sich nun weiter, dass Strecker vor einigen Jahren eine neue Reaction kennen gelehrt hat, durch welche derartige Sulfosäuren erhalten werden können. Diese Reaction besteht darin, dass man Chlor-Brom- oder Jod-Verbindungen mit einer wässrigen Lösung eines neutralen schwefligsauren Salzes kocht. Dabei tritt, unter Elimination von Metall-Chlorid oder Bromid, der Rest SO_2K an die Stelle des austretenden Haloid's, und man hat daher den Schluss für berechtigt gehalten, in der schwefligen Säure, resp. den schwefligsauren Salzen seien die Atome in folgender Weise verkettet:



Nach dieser von Strecker aufgefundenen Reaction sind von Strecker selbst und namentlich von einigen seiner Schüler zahlreiche Sulfosäuren dargestellt worden. Alle diese Substanzen werden für wahre Sulfosäuren angesehen und mit den gleich zusammengesetzten Körpern für identisch erklärt, die vorher auf anderem Wege dargestellt

worden waren. Auf geringe Verschiedenheiten, die schon bei diesen Versuchen und später auch von Anderen beobachtet worden waren, hat man bisher keinen besonderen Werth gelegt und die Identität der durch die verschiedenartigsten Reactionen dargestellten Sulfosäuren ist niemals ernstlich in Zweifel gezogen worden.

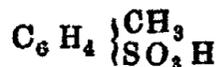
Die zahlreichen Beobachtungen über gewisse, wenn auch noch so geringfügig erscheinende Verschiedenheiten bei gleich zusammengesetzten Sulfosäuren von verschiedener Herkunft mussten indessen doch Zweifel an der absoluten Identität dieser nach verschiedenen Methoden dargestellten Säuren aufkommen lassen. Die nach der Strecker'schen Reaction dargestellten Sulfosäuren durften, der Art ihrer Bildung nach, als saure Aether der schwefligen Säure angesehen werden. Eine vollständigere Erforschung ihrer Constitution schien also auch deshalb von Wichtigkeit, weil aus den so gemachten Erfahrungen werthvolle Schlüsse in Betreff der Constitution der schwefligsauren Salze gezogen werden konnten.

Herr Prof. Barbaglia hat nun zunächst die von Böhler dargestellte Benzylsulfosäure einer genaueren Untersuchung unterworfen.

Bei dieser Säure war in erster Linie die Frage zu entscheiden, ob der Schwefelsäurerest sich wirklich in der an dem Benzolkern anhängenden kohlenstoffhaltigen Seitenkette befindet:



oder ob vielleicht durch eine complicirtere Reaction eine der drei Modificationen der Toluolsulfosäure:



erzeugt worden war. Es war dann weiter zu ermitteln, ob der Schwefelsäurerest durch Schwefel oder durch Sauerstoff mit den Kohlenstoffatomen in Bindung steht.

Das benzylsulfosaure Kali wurde genau nach der von Böhler angegebenen Methode dargestellt und Böhler's Angaben über den Verlauf der Reaction und über die Eigenschaften des Kalisalzes wurden im Allgemeinen bestätigt gefunden. Zur Reindarstellung des Salzes zeigte sich wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol besonders zweckmässig.

Zur Entscheidung der ersten der oben aufgeworfenen Fragen wurde das benzylsulfosaure Kali mit Cyankalium der Destillation unterworfen. Es wurde ein flüchtiges Cyanid erhalten, welches beim Kochen mit Kali α -Toluylsäure erzeugte, die leicht identificirt werden konnte. Sie schied sich aus heisser wässriger Lösung in grossen, glänzenden Blättern aus, die bei $75^{\circ},5$ schmolzen, und erzeugte ein Silbersalz, in welchem 44,63 pCt. Silber gefunden wurden, während das α -toluylsaure Silber 44,44 pCt. Silber verlangt. Diese Bildung von α -Toluylsäure lässt keinen Zweifel darüber, dass die Böhler'sche

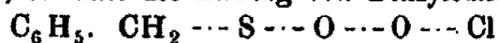
Säure eine Benzyl-Verbindung ist; dass sie also den Schwefelsäure-rest in dem an den Benzolkern als Seitenkette angelagerten Methyl enthält. Zu demselben Schluss führt auch die von Vogt schon vor längerer Zeit gemachte Bemerkung, dass das benzylsulfosaure Kali beim Schmelzen mit Kalihydrat Benzoesäure erzeugt.

Die zweite der oben aufgeworfenen Fragen schien am besten durch das Studium der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf benzylsulfosaures Kali beantwortet werden zu können und es wurde daher benzylsulfosaures Kali mit überschüssigem Phosphorsuperchlorid erwärmt und dann der Destillation unterworfen. Während der Reaction entwich viel schweflige Säure; das Destillat enthielt, neben Phosphoroxchlorid, etwas Thionylchlorid und als Hauptprodukt Benzylchlorid. Sulfurylchlorid war nicht gebildet worden; ebenso wenig Phosphorsulfochlorid.

Aus diesen Produkten kann wohl mit ziemlicher Sicherheit geschlossen werden, dass der aus dem schwefligsauren Salz herrührende Rest $\text{SO}_3 \text{K}$ nicht durch Vermittlung des Schwefels mit dem Kohlenstoff des Benzyls zusammenhängt; denn wenn die Benzylsulfosäure nach der Formel:



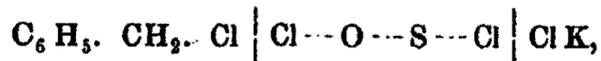
constituirt wäre; so hätte die Bildung von Benzylsulfochlorid:



erwartet werden sollen. Man muss vielmehr annehmen, der Zusammenhang werde durch ein Sauerstoffatom vermittelt und die Constitution der Benzylsulfosäure werde durch eine der beiden folgenden Formeln ausgedrückt:



Wenn jetzt der dem Benzyl zunächst stehende und gleichzeitig der an das Kalium gebundene Sauerstoff durch Chlor ersetzt werden:



so entsteht Benzylchlorid und Chlorthionyl. Das Auftreten der schwefligen Säure während der Reaction ist leicht erklärlich, da das Chlorthionyl seine beiden Chloratome mit Leichtigkeit gegen Sauerstoff austauscht und also auf noch vorhandenes Salz in ähnlicher Weise einwirken muss wie Phosphorsuperchlorid. Welche der zwei oben zusammengestellten Formeln der Benzylsulfosäure zukommt, kann aus der bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid stattfindenden Reaction nicht abgeleitet werden. Dass die Benzylsulfosäure nicht nach der vierten noch denkbaren Formel:



constituirt ist, was man vielleicht daraus hätte schliessen können, dass das Kalisalz auf dem Platinblech mit stark russender Flamme ab-

brennt und einen Rückstand hinterlässt, der viel Schwefelkalium enthält, ergibt sich daraus, dass bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid kein Phosphorsulfochlorid gebildet wird.

Aus den mitgetheilten Resultaten darf vielleicht geschlossen werden, dass die s. g. Benzylsulfosäure keine wahre Sulfosäure, sondern vielmehr einer der zwei denkbaren sauren Benzylaether der schwefligen Säure ist; und dann weiter, dass die Constitution der schwefligsauren Salze nicht, wie man dies in der letzten Zeit annahm, durch die Formel:



sondern vielmehr durch:



ausgedrückt wird. Diese Schlüsse werden indessen nur dann für völlig berechtigt angesehen werden dürfen, wenn das Studium anderer nach der Strecker'schen Reaction dargestellten Sulfosäuren zu denselben Resultaten führt.

Es soll jetzt versucht werden, ob durch Oxydation von Benzylsulfhydrat oder von anderen Schwefelverbindungen des Benzyls dieselbe Sulfosäure gebildet wird.

Bei der Darstellung des benzylsulfosauren Kali's nach Böhler's Vorschrift hat Herr Barbaglia die Beobachtung gemacht, dass bei länger fortgesetztem Kochen eine reichliche Entwicklung von schwefliger Säure auftritt, und dass die auf der Salzlösung schwimmende Oelschicht niemals vollständig verschwindet. Als dieses Oel zunächst mit Wasserdampf und dann für sich destillirt wurde, ergab sich, dass es ausser unverändertem Benzylchlorid eine nicht unbedeutende Menge von Benzylalkohol und von Benzaldehyd enthielt, und ausserdem einen bei etwa 290° siedenden Körper, der nach der Analyse Benzylaether zu sein scheint.

Ob die an der Benzylsulfosäure gemachten Erfahrungen sich bei anderen nach derselben Reaction dargestellten Säuren wiederholen werden, müssen weitere Versuche lehren. Jedenfalls erscheint eine sorgfältige Revision aller über die s. g. Sulfosäuren von verschiedener Herkunft vorliegenden Angaben und eine genauere Untersuchung dieser Sulfosäuren dringend geboten, und es sind bereits einige Versuche in dieser Richtung im hiesigen Laboratorium ausgeführt worden. So hat z. B. Herr Watt durch Kochen von Aethylenbromid mit schwefligsaurem Natron Salze der Aethylendisulfonsäure dargestellt. Diese Säure zeigt, nach Bender's Angaben, gewisse Verschiedenheiten von der gleich zusammengesetzten Säure, welche durch Oxydation gewisser Schwefelverbindungen des Aethylens oder auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Propionitril erhalten wird. Gegen Phosphorsuperchlorid scheint die Aethylendisulfonsäure, nach den von Watt ausgeführten, freilich noch nicht beendigten Versuchen, ein an-

deres Verhalten zu zeigen als die Benzylsulfosäure; es scheint als werde hierbei nicht Aethylenchlorid, sondern vielmehr ein Sulfochlorid gebildet.

73. L. Henry: Ueber Darstellung von Propargyläther.

(Eingegangen am 28. März.)

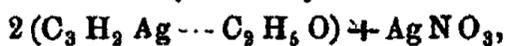
In meiner Notiz „Ueber die Glycidverbindungen“, die in No. 5 dieser Berichte^{*)} enthalten ist, erwähnte ich den Monobromäthylallyläther (C_3H_4Br) C_2H_5O , wie derselbe von vornherein vortheilhaft zur Darstellung des Propargyläthers dienen könnte.

Die Untersuchung hat vollständig meine Erwartung und Voraussetzung erfüllt; das Interesse, das sich an diesen Körper knüpft, veranlasst mich, das Resultat meiner Untersuchungen in dieser Richtung mitzuthemen.

Ich nahm 100 grm. Monobromäthylallyläther und erbitzte denselben auf dem Sandbade ungefähr acht Stunden in einem Kolben, der mit einem spiralförmig gewundenen Rückflusskühlrohr in Verbindung stand, mit dem gleichen Gewicht von kaustischem Kali in so concentrirt als möglich gehaltener alkoholischer Lösung; diese angewandte Menge von Kali zeigt einen bemerkenswerthen Ueberschuss über die theoretisch nothwendige Menge. Die Reaction vollzieht sich sehr rasch und es bildet sich ein reichlicher Bodensatz von Bromkalium.

Auf Zusatz einer grossen Menge Wassers zur erkalteten flüssigen Masse scheidet sich eine auf demselben schwimmende ölige Schicht ab, die Propargyläther ist.

Ohne in eine nähere Besprechung einzugehen, will ich nur anführen, dass ich auf diese Weise, nach einer Reihe von wiederholten Destillationen, ungefähr 45 grm. Rohprodukt erhalten habe, das leichter als Wasser ist;^{**)} wenn die flüssigen Destillationsprodukte auf Zusatz von Wasser nicht mehr Propargyläther abscheiden, gewinnt man noch aus diesen Produkten nach einer gewissen Zeit mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd den krystallinischen Körper



der übrigens schon von Hrn. Baeyer beschrieben und von den Hrn. Liebermann und Kretschmer^{***)} analysirt worden ist. Auf diese Weise habe ich von dieser festen Verbindung eine beachtenswerthe Quantität erhalten.

^{*)} Diese Berichte Jahrg. V. S. 188.

^{**)} Die Dichte des Monobromäthylallyläthers ist bei $+11^\circ C.$ 1,26.

^{***)} Ann. d. Chem. u. Pharm. B. 158. S. 237.

Man sieht hieraus, dass die Ausbeute dieser Operation der Theorie ziemlich nahe kommt; 165 grm. Monobromäthylallyläther sollen in der That nur 84 grm., ungefähr die Hälfte von ihrem Gewicht, Propargyläther liefern.

Das auf diese Weise erhaltene flüssige Produkt, das leichter als Wasser ist, ist Propargyläther und nur eine kleinere Quantität des ursprünglichen Körpers hat sich der Reaction entzogen; nachdem man es über Chlorcalcium getrocknet hat, destilliren ungefähr Vierfüntel vor $+95^{\circ}$ über.

Ich muss noch anführen, dass der Propargyläther Wasser und Alkohol mit Macht zurückhält und dass Chlorcalcium ihn davon nur unvollständig befreit; um diesen Zweck zu erreichen, liess ich den Aether mit einigen dünnen Natriumscheiben so lange in Berührung, bis fast jede Gasentwicklung aufgehört hatte. Die Dampfdichte dieses Körpers, die ich von vier verschiedenen Proben genommen habe, beweist dies ebenso wie der Einfluss, den eine kleine Quantität Wasser oder Alkohol auf den Siedepunkt ausübt, der dadurch herabgedrückt wird.

A. Einfach über Chlorcalcium getrocknetes Produkt:

1. Portion, Siedepunkt $+74^{\circ}$; Dampfdichte = 2,41.
2. Portion, Siedepunkt $+76-77^{\circ}$; Dampfdichte = 2,63.

B. Nach der Behandlung mit Natrium destillirtes Produkt:

3. Portion, Siedepunkt $75-80^{\circ}$; Dampfdichte = 2,70.
4. Portion, Siedepunkt $81-85^{\circ}$; Dampfdichte = 2,88.

Die berechnete Dampfdichte ist 2,90.

Ich kann daher den Siedepunkt des Propargyläthers nur bei $81-85^{\circ}$ C. liegend angeben und enthalte mich für jetzt ihn näher zu bestimmen, werde jedoch später hierauf zurückkommen, sobald ich im Besitz einer grösseren Quantität dieses Körpers sein werde.

Die Dichte war bei $+7^{\circ}$ = 0,83.

Für den Augenblick werde ich den schon bekannten Eigenschaften und der Beschreibung dieses Körpers, welche die Hrn. Liebermann und Kretschmer *) gegeben haben, nichts hinzufügen; nur will ich bemerken, dass, wenn das Natrium einige Zeit mit dem Körper in Berührung ist, dasselbe energisch darauf einwirkt, ein lebhaftes Aufbrausen hervorruft und ihn in ein festes, weisses Produkt verwandelt, das aller Wahrscheinlichkeit nach die Natriumverbindung $(C_3 H_2 Na) C_2 H_5 O$ ist.

Ich hoffe, dass diese Thatsache nicht fruchtlos bleiben wird und möchte bei dieser Gelegenheit erwähnen, dass das Acetylnbenzol $C_6 H_5 \text{---} C_2 H$ sich ebenso verhält und dass die Natriumverbindung $C_6 H_5 \text{---} C_2 Na$ leicht Kohlensäureanhydrid aufnimmt und Phenyl-

*) Obiges Citat.

propionsäure $C_6 H_5 \text{---} C_3 \text{---} CO \text{---} HO$ *) giebt. Es ist anzunehmen, dass der Propargyläther eine analoge Synthese erlauben wird.

Bevor ich diese Mittheilung beende, mag es mir noch gestattet sein, einige Bemerkungen hinzuzufügen.

Man weiss, wieviel mit den ungesättigten Derivaten im Allgemeinen, und besonders mit den vieratomigen oder 4fach lückenhaften noch zu thun übrig bleibt. Das Studium dieser Körper, das kann man wohl sagen, beginnt erst, trotz bemerkenswerther Arbeiten, die schon darüber angestellt worden sind; unter diesen vierwerthigen Derivaten ist der Propargyläther $(C_3 H_3)C_2 H_5 O$ ohne Zweifel eins der interessantesten und wichtigsten, denn in dem Propargyläther, der gegen $80\text{--}85^\circ C.$ siedet, haben wir Allylen $C_3 H_4$ mit all seinen Eigenschaften in sehr fester Form und in einem Zustande, in dem es sehr leicht zu behandeln und chemischen Reactionen zugänglich ist.

Nachdem ich so den Gesichtspunkt und die praktische Methode zur Gewinnung des Körpers dargelegt habe, glaube ich mir das Vorrecht erworben zu haben, mich später eingehender mit dem Körper zu beschäftigen, was ich auszuführen beabsichtige. Die Thatsache, die ich in dieser Notiz veröffentliche und die vorausgehenden Betrachtungen beweisen noch einmal, welch' grosses Verdienst und welche folgenreichen Fortschritte für das Studium der ungesättigten Verbindungen Hr. Tollens realisirt hat, indem er mit Hrn. A. Henniger eine Methode zur Darstellung von Allylalkohol angab, die im wesentlichen durchweg praktisch ist, trotz der wenig erklärlichen Schwierigkeiten, mit denen man manchmal bei dieser interessanten Reaction zu kämpfen hat.

Löwen, 27. März 1872.

74. R. Braun und Ph. Greiff: Ueber ein neues Zersetzungsprodukt aus käuflichem Anilin.

(Eingegangen am 30. März.)

Wir hatten schon einigemal bemerkt, dass bei Destillation grösserer Mengen Anilins mit etwas Kalk die zuletzt übergehenden Antheile sich nicht klar in Salzsäure lösten. Die Natur des durch Salzsäure sich ausscheidenden Körpers war aber so verschieden von den bisher bekannten Zersetzungsprodukten, dass wir dasselbe einer näheren Untersuchung unterzogen, als deren Resultat ein sehr schöner in weissen

*) Glaser. Diese Berichte Jahrg. II. S. 424.

Blättchen sublimirender Körper erhalten wurde, den wir für einen Kohlenwasserstoff und zwar für Anthracen hielten.

Eine Bestimmung des Schmelzpunktes, der bei 238° C. ist, liess jedoch diese Annahme nicht zu und wir waren überzeugt einen Kohlenwasserstoff unter den Händen zu haben, da der Körper vollkommen die Eigenschaften eines solchen zeigte. In englischer Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich bildet er beim Erwärmen Sulfosäure; Essigsäure und Chromsäure gaben ein braunes Oxydationsprodukt, aus dem jedoch nichts Bestimmtes erhalten werden konnte. Alkalien, selbst in der Hitze, verändern den Körper nicht.

Erst als uns die interessante Entdeckung des Carbazols von Graebe und Glaser zu Gesicht kam, führte Aehnlichkeit der Eigenschaften beider Körper zu der Vermuthung, dass wir auch Carbazol in Händen hatten.

Der Nachweis von Stickstoff, der mit Kali allein nicht gelingen wollte, erfolgte sofort beim Glühen mit Kalikalk.

Die Eigenschaften unseres Körpers stimmen so genau mit den von Graebe und Glaser für das Carbazol angegebenen, dass wir nicht-unahin können, denselben dafür anzusehen.

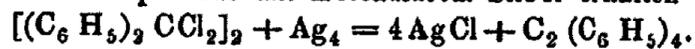
Da dieser Körper einerseits im rohen Theeröl fertig gebildet vorkommt, andererseits aber die Möglichkeit ausgeschlossen ist, dass er sich in unserem Rohmaterial schon befunden und die Nitrirung und Amidirung mitgemacht habe, so giebt diese von uns beobachtete Bildungsweise vielleicht Gelegenheit, über die Constitution dieses Körpers ins Klare zu kommen.

Unsere Beobachtungen lassen vermuthen, dass sich der Körper erst bei hoher Temperatur bildet, wenn das schon trocken werdende Gemisch von Anilin und Kalk die heissen Kesselwände berührt.

75. Arno Behr: Einige Derivate des Tetraphenyläthylens.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit (d. Ber. III. 751) habe ich das Tetraphenyläthylen beschrieben, einen Kohlenwasserstoff, den ich aus dem Chlorid des Benzophenons mit molekularem Silber erhalten hatte.



Ich habe jetzt einige sauerstoffhaltige Derivate dieses Körpers dargestellt, über die ich im Folgenden kurz berichten will.

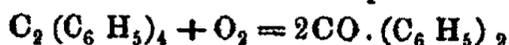
Tetraphenyläthylenoxyd: $C_2(C_6H_5)_4O$. Versetzt man die Lösung des Kohlenwasserstoffs in Eisessig mit der halben Gewichtsmenge Chromsäure, die in demselben Mittel gelöst ist, und kocht, bis die Flüssigkeit eine grüne Farbe angenommen hat, so erfüllt sie

sich beim Abkühlen mit feinen weissen Nadeln, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig rein und vom Schmelzpunkt 193 — 194° erhalten werden. Die Formel $C_{26}H_{20}O$ verlangt:

$$\begin{array}{l} C = 89.66 \\ H = 5.75 \end{array} \text{ gefunden: } \begin{array}{l} C = 89.77 \\ H = 6.05 \end{array}$$

Der Körper löst sich und krystallisirt leicht in Eisessig, Benzol, Aether. Mit conc. Schwefelsäure bildet er eine Sulfosäure. Stark erhitzt, verflüchtigt er sich ohne Rückstand.

Durch einen Ueberschuss von Chromsäure wird dieser Körper, wie der Kohlenwasserstoff selbst, in Benzophenon verwandelt.



Das Benzophenon war leicht an seinen charakteristischen Eigenschaften zu erkennen. Sein Schmelzpunkt lag bei 48°; es war also das gewöhnliche Benzophenon zurückgebildet worden.

Tetraphenylaethylen-tetrasulfosäure. — Man erhält die Sulfosäure leicht, wenn man das Tetraphenylaethylen mit conc. Schwefelsäure erhitzt. Es löst sich darin zu einer bräunlich-grünen Flüssigkeit, die mit Wasser verdünnt eine gelbe Lösung giebt. Ich habe kein Salz dieser Säure gefunden, das sich seinen Eigenschaften nach zur Reindarstellung eignete. Das Barytsalz, mit dem ich es zunächst zu thun hatte, ist, wie die Andern, in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt nicht. Analysen verschiedener unvollkommen gereinigter Produkte lieferten Zahlen, die auf eine vierfache Substitution durch Sulfogruppen hinwiesen. —

Tetraoxytetraphenylaethylen: $C_2(C_6H_4OH)_4$. Zur Darstellung dieses Körpers habe ich das rohe Barytsalz, wie es nach der Neutralisation mit $BaCO_3$ durch Eindampfen erhalten wurde, verwendet. Trägt man dieses Salz in die dreifache Gewichtsmenge Kali, das eben zum Schmelzen gebracht ist, ein, so wird die Masse braunroth. In diesem Stadium scheidet jedoch HCl noch nichts ab. Nach einigen Minuten wird die Masse gleichmässig gelb und damit ist die Reaction vollendet. Man erhält mit Wasser eine gelbe Lösung, die sich an der Luft rasch grün färbt. HCl scheidet daraus unter Entwicklung von viel SO_2 einen reichlichen, fast weissen Niederschlag ab. Wenn man diesen Niederschlag zu wiederholten Malen mit immer concentrirter heisser Essigsäure auszieht, so erhält man Krystallisationen von farblosen, sehr dünnen Blättchen, die aber bei längerem Stehen mit der Flüssigkeit und immer beim Filtriren und Trocknen eine schwach violette Farbe annehmen. Einmal trocken, verändern sie sich nicht weiter an der Luft. Sie können bis auf 300° erhitzt werden, ohne zu schmelzen; in höherer Temperatur schmelzen sie und sind zum Theil flüchtig.

Die Analysen führen zu der Formel $C_{26}H_{20}O_4$.

Berechnet.	Gefunden.			Durchschnitt.
	I.	II.	III.	
C = 78.78	C = 78.23	78.04	77.80	78.02
H = 5.05	H = 5.32	5.07	5.12	5.17

In seinen Lösungen in Eisessig, Alkohol und Aether wird das Tetraoxytetraphenyläthylen leicht oxydirt. Zur Reindarstellung des Oxydationsprodukts eignet sich am besten das Eisenchlorid. Versetzt man die Lösung des Tetraoxytetraphenyläthylens in Eisessig, nachdem sie erkaltet ist, mit einer Lösung von Eisenchlorid in Eisessig, so wird die Flüssigkeit dunkel blutroth und undurchsichtig und es beginnt die Ausscheidung von grün metallisch glänzenden Krystallen, die sich als schweres Pulver zu Boden setzen. Die Krystalle halten in diesem Zustande noch Wasser zurück, das sie nur sehr schwer abgeben.

Zwei Analysen mit Substanz, die im Vacuum resp. bei 150° getrocknet war, sprachen für die Formel $C_{26}H_{18}O_4 + \frac{1}{2}H_2O$.

Berechnet.	Gefunden.	
	I.	II.
C = 77.42	C = 76.85	77.24
H = 4.71	H = 4.84	4.67

Beim Erhitzen auf 180° bis zu constantem Gewicht verlor die Substanz noch 1.92% H_2O ; berechnet: 2.23. Für Substanz verschiedener Darstellung, die bei 180° getrocknet war, wurde gefunden:

I.	II.	Berechnet für $C_{26}H_{18}O_4$
C = 77.86	77.77	C = 79.18
H = 4.79	4.77	H = 4.57

Das Deficit im C-Gehalt wird geringer, wenn man die beiden ersten Analysen für wasserfreie Substanz umrechnet; man erhält

I.	II.	Berechnet.
C = 78.34	78.74	C = 79.18
H = 4.72	4.55	H = 4.57

Aller Analogie nach sind durch das Eisenchlorid im Tetraoxytetraphenyläthylen 2 Hydroxylwasserstoffe oxydirt worden und dafür einmal die Chinongruppe O_2 entstanden. Der übereinstimmend gefundene Wasserstoffgehalt schliesst die Annahme, dass alle 4 Hydroxylwasserstoffe von der Oxydation betroffen wären, aus. Der Körper liesse sich mit dem Chinhydrin vergleichen und würde sich schematisch so darstellen:



Die grünen Krystalle geben zerrieben ein rothes Pulver. Sie lösen sich nicht in Wasser, Aether, Chloroform, Benzol, wenig in Alkohol. Beim Kochen mit Eisessig verändern sie sich. Alkalien lösen sie mit intensiv blaugrüner Farbe; Säuren fällen daraus je nach der Concentration hell oder dunkel rothe Niederschläge. Durch Versetzen einer alkalischen Lösung der Substanz mit Alaun erhält man eine schmutzige Thonerdeverbindung. Durch Zinkstaub wird die alkalische Lösung leicht reducirt.

Der Körper ist ein weiteres erläuterndes Beispiel zu der Annahme, dass die chinonartige Bindung zweier Sauerstoffatome im Molekül die betreffenden Verbindungen zu gefärbten macht. Andererseits steht er in Verbindung mit der kürzlich von Baeyer entdeckten Klasse der Phenolfarbstoffe. Das Tetraoxytetraphenylaethylen besteht eben aus 4 Phenolen, die durch die Gruppe C_2 zusammengehalten werden und geht durch Oxydation in die gefärbte Substanz über, wie umgekehrt die Phenolfarbstoffe durch Reduktion ungefärbte Hydroverbindungen liefern.

Berlin, März 1872.

Laboratorium des Prof. Baeyer.

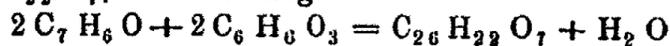
76. A. Baeyer: Ueber die Verbindungen der Aldehyde mit den Phenolen.

(Zweite Mittheilung; vorgetragen vom Verfasser).

Bittermandelöl verbindet sich beim Erhitzen mit Pyrogallussäure und giebt dabei, wie ich in der ersten Notiz*) schon angegeben habe, eine rothbraune harzartige Masse, die zum grössten Theil aus einer farblosen, harzartigen nur schwierig zum Krystallisiren zu bringenden Substanz und aus einem rothen Oxydationsprodukt besteht. Den farblosen Körper bekommt man nun sofort rein, wenn man eine Lösung von Pyrogallussäure in Salzsäure mit einem gut durchgeschüttelten Gemisch von Bittermandelöl mit sehr viel Salzsäure in der Kälte zusammenbringt. Die klare Lösung trübt sich nach einigen Augenblicken und setzt die Substanz in vollständig farblosem Zustande ab. Erwärmt man die Masse mit der Salzsäure, so färbt sich ein Theil roth, ein anderer wird in die krystallinische Verbindung verwandelt, die schon l. c. p. 26 beschrieben worden ist. Diese letztere Substanz erhält man gleich vollständig rein, wenn man Pyrogallussäure und Bittermandelöl in viel absolutem Alkohol löst, die Flüssigkeit zum Kochen bringt und während des Kochens ganz concentrirte Salzsäure

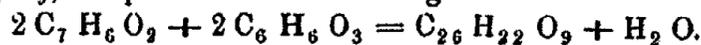
*) Diese Ber. V, pag. 25.

in kleinen Portionen zugiesst, bis der nach einiger Zeit entstehende krystallinische Niederschlag sich nicht mehr vermehrt. Dann kühlt man schnell ab, lässt einen Tag stehen und wäscht den Niederschlag mit Alkohol aus. Der so erhaltene Körper ist vollständig farblos, in Alkohol so gut wie unlöslich, etwas löslich in Aceton, krystallisirt in schief abgeschnittenen Prismen und besitzt dieselbe Zusammensetzung wie die in der Kälte entstehende harzartige Verbindung nämlich $C_{26}H_{22}O_7$, der Gleichung

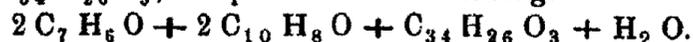


entsprechend.

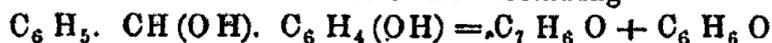
Um die Richtigkeit dieser Formel zu controlliren wurde der letztere Versuch mit salicyliger Säure und Pyrogallussäure wiederholt. Hierbei verläuft Alles in ähnlicher Weise, nur muss man wenig Alkohol nehmen, weil die Verbindung der salicyligen Säure in Alkohol ziemlich leicht löslich ist. Die Substanz ist farblos, krystallisirt in kleinen sechsseitigen Tafeln und besitzt die Zusammensetzung $C_{26}H_{22}O_9$, entsprechend der Gleichung:



Nach derselben Gleichung bildet sich auch die Verbindung von Bittermandelöl mit Naphtol beim Vermischen dieser Substanzen mit einer Säure. Der Körper hat nämlich im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $C_{34}H_{26}O_3$, entsprechend der Gleichung:



Das Bittermandelöl scheint sich immer in diesem Verhältniss mit den Phenolen zu verbinden (auch mit dem gewöhnlichen Phenol, dessen Verbindung, vergl. l. c. p. 26, aber noch keine genau stimmenden Zahlen gegeben hat), ob dies indessen auch die anderen Aldehyde thun, muss noch dahingestellt bleiben, weil die betreffenden Verbindungen mit Aldehyd, Chloral, Glyoxal, Furfurol u. s. w. zwar dargestellt, aber noch nicht hinreichend untersucht worden sind. Jedenfalls steht aber für das Bittermandelöl fest, dass für eine Aldehydgruppe ein Phenol aufgenommen wird, gerade wie ein Molekül Phtalsäureanhydrid zwei Moleküle Phenol aufnimmt, weil darin die Säuregruppe zweimal vorkommt, und wie nach Herrn Grabowski die 4 basische Pyromellithsäure zwei, drei und vier Naphtole bindet. Und es erscheint demnach am wahrscheinlichsten, dass bei der Einwirkung des Bittermandelöls auf Phenol zunächst die Verbindung



entsteht, und dass erst in einer zweiten Periode der Reaktion 2 Moleküle dieser Verbindung Wasser abgeben, um die Substanz „2 Aldehyd + 2 Phenol — 1 Wasser“ zu bilden. Diese Anhydridbildung kann in verschiedener Weise stattfinden, wie man aus der Isomerie der beiden Pyrogallussäure-Bittermandelöl-Verbindungen sieht.

Die noch hypothetische Substanz: „1 Aldehyd + 1 Phenol“ steht

in einem sehr einfachen Zusammenhange zu der kürzlich von Paternò*) entdeckten Verbindung des Benzyls mit dem Phenol, welche er nach der Zincke'schen Methode aus Benzylchlorür und Phenol erhalten hat. Dieses benzylirte Phenol, das wahrscheinlich auch bei der Einwirkung wasserentziehender Substanzen aus Benzylalkohol und Phenol dargestellt werden kann, ist nämlich ein Reductionsprodukt jener Aldehydschubstanz:

- 1) $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(OH)$ Benzylirtes Phenol
- 2) $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4(OH)$ Hypothetische Aldehydverbindung
- 3) $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4(OH)$ Benzoylirtes Phenol

und die unter 3) aufgeführte Substanz ist ein Oxydationsprodukt derselben, welches sich voraussichtlich auch aus Phenol und Benzoesäure wird darstellen lassen.

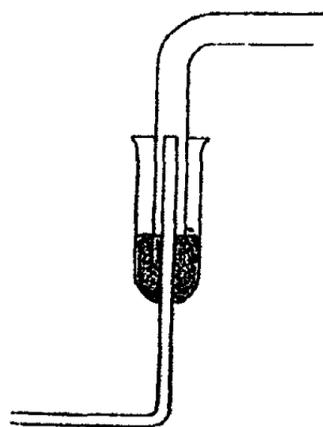
Berlin.

Laboratorium der Gewerbe-Akademie.

77. H. Karsten: Einfacher Quecksilberverschluss.

(Eingegangen am 2. April.)

Bei Vegetationsversuchen in geschlossenen Glasglocken ist der Verf. mehrfach genöthigt gewesen eine Reihe von Absorptionsapparaten unter Bedingungen mit einander zu verbinden, welche die Anwendung von Kork und Kautschuck ausschlossen. Eine solche Verbindung gelingt sehr leicht, wenn man das



aufwärtsgebogene Röhrende des einen Apparates mit einem etwas weiteren Glasröhrchen in der Weise umfängt, dass die untere Mündung des letzteren an die engere Entbindungsröhre angelöthet ist. So entsteht um die Verbindungsröhre ein Glasgefäß, in welches man Quecksilber giessen kann. Giebt man nun der abwärts gebogenen Verbindungsröhre des zweiten Apparates einen hinreichend grossen Durchmesser, dass man sie über das Ende des ersten Apparates stülpen kann, so ist in dem Augenblick, in welchem die weitere Röhre in das Queck-

silber eintaucht, ein luftdichter Verschluss hergestellt, wie dies aus der beigefügten Skizze zu ersehen ist. Eine ganze Reihe so hergerichteter Apparate kann in wenigen Minuten zusammengestellt und wieder auseinander genommen werden.

*) Gazzetta chim. Italiana vol. 2, pag. 1 (1872).

Der Verf. glaubt, dass die zunächst nur für die speciellen Zwecke seiner eigenen Forschungen bestimmte Vorrichtung sich auch bei andern Untersuchungen anwendbar erweisen werde. Hinsichtlich näherer Details verweist der Verf. auf seine Abhandlung: Methode der Luftanalyse bei pflanzenphysiologischen Untersuchungen, aus der Zeitschrift des allgem. österr. Apotheker-Vereins No. 11. 1871. abgedruckt in der Zeitschrift Flora No. 12. 1871.

Correspondenzen.

78. O. Meister, aus Zürich am 23. März.

Aus den Vorträgen, die im Laufe dieses Quartals in der Züricher Chemischen Gesellschaft gehalten wurden, sind folgende Original-Mittheilungen hervorzuheben:

Die Herren Prof. Merz und Weith beabsichtigen, das Diphenylamin, als aromatische Imidbase *par excellence*, einer ausführlichen Untersuchung zu unterwerfen; sie machen darüber folgende vorläufige Mittheilung.

Das der Technik entnommene Diphenylamin war bis auf Spuren von Anilin rein und krystallisirte aus heissem Ligroin in glänzenden, grossen, wie Naphtalin aussehenden Blättern; es schmolz constant bei 54° und zeigte erst beim Erwärmen einen deutlichen Blumengeruch. Die Reinheit des Präparats wurde durch eine Verbrennung constatirt.

Diphenylamin und concentrirte Schwefelsäure (im Verhältniss 5:6) wirken im Wasserbad kaum, langsam bei $150-160^{\circ}$ auf einander ein; die Reactionsmasse enthielt neben unangegriffenem Diphenylamin eine Mono- und eine Disulfosäure, die mit Hilfe der Baryumverbindungen leicht von einander zu trennen sind. Das Baryumsalz der Monosulfosäure $\text{Ba}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NSO}_3)_2$ ist nämlich in Wasser nur wenig löslich und krystallisirt in kleinen compacten Blättern, während das Ba-Salz der Disulfosäure $\text{Ba}(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{NS}_2\text{O}_6) + 2\text{H}_2\text{O}$ von Wasser leicht gelöst wird und blumenkohlartige Massen bildet. Aehnliche Unterschiede in der Löslichkeit zeigen die Bleisalze; das Pb-Salz der Monosulfosäure $\text{Pb}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NSO}_3)_2$ bildet feine, seidenglänzende Nadeln; die Kaliumverbindung $\text{K} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{NSO}_3$ wird aus Weingeist in weissen, glänzenden Blättern erhalten.

Die verschiedenen Salze wie auch die freien Säuren sind sehr beständig; letztere zerfallen in salzsaurer Lösung erst jenseits 200° hauptsächlich in Diphenylamin und Schwefelsäure.

Oxydationsmittel veranlassen charakteristische Färbungen. Wer-

den die beiden Sulfosäuren resp. ihre Salze mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so entsteht eine schön violette Lösung von der Farbe des Joddampfs; Diphenylamin erzeugt unter gleichen Umständen eine rein blaue Färbung. — Setzt man zu Lösungen der Sulfosäuren etwas Kaliumchlorat, dann überschüssige Salzsäure, so werden sie auch bei starker Verdünnung intensiv violett. — Kaliumpermanganat ruft in schwach salzsauren Lösungen der Monosulfosäure eine lebhaft grüne Farbe hervor, die, während grüne Flocken ausfallen, allmählig in Gelb übergeht.

Das Acetyldiphenylamin $\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6 \text{H}_5 \\ \text{---} \text{C}_6 \text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_2 \text{H}_3 \text{O} \end{array}$ aus Chloracetyl und

Diphenylamin erhalten, bildet grosse, perlmutterglänzende, meist keilförmig gestaltete Tafeln vom Schmelzpunkt $99,5^\circ$.

Von Schwefelkohlenstoff wird Diphenylamin auch bei 270° noch kaum angegriffen.

Chlorkohlensäureäther und Diphenylamin geben neben salzsaurem

Diphenylamin das Urethan $\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6 \text{H}_5 \\ \text{---} \text{C}_6 \text{H}_5 \\ \diagdown \text{CO. O. C}_2 \text{H}_5 \end{array}$; es krystallisirt,

vorzüglich leicht aus Ligroin in schönen, farblosen Prismen, welche zuerst gegen 72° , dann, wenn längere Zeit geschmolzen worden ist, bei 66° schmelzen. Durch kochendes Anilin wird das Urethan nicht zersetzt.

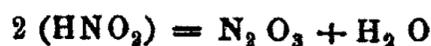
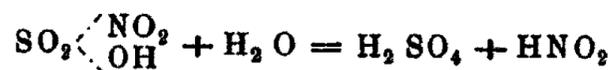
Hr. Prof. E. Kopp benutzt das Diphenylamin als sehr empfindliches Reagens zur Erkennung und auch zur quantitativen Bestimmung von salpetriger oder Salpetersäure in käuflicher Schwefelsäure.

Das Reagens wird bereitet durch Uebergiessen einiger Krystalle von Diphenylamin mit reiner Schwefelsäure, Zusatz von etwas Wasser, wodurch die Temperatur etwas erhöht und das Diphenylamin gelöst wird und Vermischen mit einer grösseren Quantität reiner Schwefelsäure. Die klare farblose Lösung erzeugt in gewöhnlicher Schwefelsäure von 60 oder 66° B. oder Kammersäure (52° B.) selbst wenn nur Spuren von salpetriger Säure zugegen sind, auf der Stelle eine sehr schöne blaue Färbung, die beständiger als unter anderen Umständen sich Stunden, ja Tage lang unverändert hält. — Die Reaction ist wenigstens so empfindlich als die mit Eisenvitriol und leichter und angenehmer auszuführen.

Sie kann zu einer colorimetrisch-quantitativen Bestimmung der salpetrigen Säure in der Schwefelsäure benutzt werden, indem man z. B. 1 CC. der zu untersuchenden Säure und 1 CC. einer Schwefelsäure von bekanntem Gehalt an salpetriger Säure mit einem Ueber-

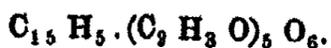
schuss des Reagens (0,1 gr. Diphenylamin im 1 Liter reiner Schwefelsäure) mischt und hierauf die eine oder andere blaue Lösung mit so viel reiner Schwefelsäure versetzt, bis die Farbenintensität beider gleich ist. — Wenn auch nicht absolut genau, ist dieses Verfahren doch für die meisten Fälle der Industrie ausreichend und unvergleichlich einfacher als andre schwer auszuführende und auch nicht absolut sichere Methoden der Bestimmung von salpetrigen Dämpfen in der Schwefelsäure.

Hr. Streiff hat auf Anrathen von Hrn. Prof. Kopp die sog. Bleikammerkrystalle benutzt, um Behufs Darstellung von salpetersaurem Diazobenzol einen regelmässigen Strom von reiner und nicht sehr erhitzter salpetriger Säure zu erzeugen. Bringt man dieselben in einen Apparat, der ein tropfenweises Zufügen von Wasser gestattet, so hat man es in der Hand, einen mehr oder weniger kräftigen Strom von salpetriger Säure oder Stickstofftrioxyd zu entwickeln, indem die Kammerkrystalle mit Wasser bekanntlich nach folgender Gleichung zerfallen:



Eine concentrirte Kammerkrystall-Lösung bereitet man in sehr einfacher Weise dadurch, dass man unter steter Abkühlung einen Strom getrocknetes Schwefeldioxyd so lange in rother auchende Salpetersäure einleitet, bis die Flüssigkeit ölig geworden und mit Wasser reichliche Mengen von salpetriger Säure entwickelt. Diese Lösung wird in eine Kochflasche mit doppelt durchbohrtem Kork gebracht; durch die eine Oeffnung geht das Gasleitungsrohr, durch die andere eine Röhre, die unten in eine feine Spitze ausgezogen, nach oben mittelst eines kurzen Kautschukschlauchs mit einem kleinen Trichter in Verbindung steht; durch einen Quetschbahn an dem Kautschukschlauch kann der Wasserzusatz beliebig regulirt werden. Zweckmässig ist es, den ganzen Apparat aufzuhängen, da es nöthig ist, während des Wasserzusatzes umzuschütteln.

Hr. J. Koch, Assistent bei Hrn. Prof. Kopp, ist mit einer Untersuchung des Farbstoffs des Fisetinolzes beschäftigt. Bolley erklärte das Fisetin Chevreuls für identisch mit Quercetin, indem er das vom Quercetin abweichende Verhalten des Fisetins gegen Kalilauge und Zinnchlorür auf eine geringe Beimengung desselben mit einem im Fisetholz vorkommenden rothen Farbstoff schob. Hr. Koch gelangt durch die Analyse eines sorgfältig von rothem Farbstoff gereinigten Präparates zu der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_6$; die Formel wird bestätigt durch die Analyse eines Acetyl-Substitutionsprodukts



Mehr Acetyl einzuführen gelang nicht.

Es unterscheidet sich sonach das Fisetin (wie auch das Luteolin) von der Quercetinsäure durch Mindergehalt von 1 At. O und stellt möglicherweise den Aldehyd derselben dar. Beim Schmelzen mit Alkali wurde eine geringe Menge weisser Nadeln erhalten, welche die charakteristische Reaction der Quercetinsäure zeigten; die Identität derselben durch Elementaranalyse festzustellen, gestattete die geringe Menge des Materials nicht. Phloroglucin konnte in der Schmelze nicht nachgewiesen werden. Mit der weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes ist Hr. Koch beschäftigt und behält sich weitere Mittheilungen darüber vor.

Hr. Suter-Naef hat den Kumys (Milchwein), welcher in Davos (Ct. Graubündten) als Nachahmung des ächten russischen Kumys fabricirt wird, quantitativ untersucht.

Das spec. Gewicht beträgt bei 50° C. im Mittel 1,1286

Davoser Kumys enthält	in 100 Gramm	per Liter
Wasser	90,346	890,628 Gr.
Alkohol	3,210	36,228
Milchsäure	0,190	2,560
Zucker	2,105	23,760
Albuminate	1,860	20,991
Butter	1,780	20,089
Unorg. Salze	0,509	5,744
Freie Kohlensäure	0,177	1,997

Von altem russischem Kumys unterscheidet er sich durch seinen Gehalt an Zucker und bedeutenden Mindergehalt an Milchsäure. — Werden Alkohol und Milchsäure auf Zucker zurückgerechnet und dann mit der Analyse frischer guter Kuhmilch verglichen, so erscheint es wahrscheinlich, dass dieser Davoser Kumys einfach aus abgerahmter Kuhmilch durch Zusatz einiger Procent Zucker und Einleiten der Alkoholgährung durch Hefe dargestellt wird.

Hr. Dr. Schwalbe hat gefunden, dass ein Zusatz von Senföl zur Kuhmilch (1 Tropfen auf 20 Gr.) die Gerinnung derselben verhindert; die Mischung kann Wochen lang in halbgefüllten Flaschen während des Sommers stehen bleiben, ohne Gerinnung zu zeigen. Nach 5—7 Wochen zeigte sich das Casein umgewandelt in Albumin (Coagulation durch Kochen, das Coagulum sehr schwer löslich in concentrirter Salzsäure, Fällung durch Aether; durch sehr verdünnte Essigsäure keine Gerinnung); die Flüssigkeit reagirte stark sauer. Die Umwandlung scheint in einer Oxydation des Caseins zu bestehen. Mit Senföl vermischte Milch wurde in eine Thonzelle gebracht und diese in eine Lösung von Kaliumpermanganat gestellt; nach einigen

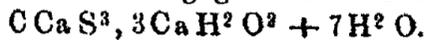
Tagen war reichlich Albumin entstanden. — Lässt man Senfölmilch durch eine Thonzelle filtriren unter Ersetzung des Filtrats durch eine Lösung der Milchsäure, so zeigt sich im Filtrat zuerst nur Milchalbumin, später Albumin mit Casein, zuletzt nur Casein; Milchzucker liess sich bis zum Ende der Filtration, die für 200 Gr. 6—8 Wochen dauerte, im Filtrat und im Thonzelleninhalt nachweisen; die Milchkügelchen bleiben als sehr feste Butter in der Thonzelle zurück.

79. H. Schiff, aus Florenz den 18. März 1872.

Seit mehr als einem halben Jahre sind Ihnen keine Berichte mehr über hiesige chemische Leistungen zugekommen. Mit Vergnügen komme ich daher Ihrer desfallsigen Aufforderung entgegen, Ihnen von Zeit zu Zeit solche Berichte zugehen zu lassen. Mögen dieselben auch auf diesem Gebiete dazu beitragen, die Beziehungen enger zu knüpfen, welche sich auch in anderer Hinsicht zwischen beiden Ländern stets inniger zu gestalten scheinen. Obwohl mein heutiger Bericht eine ziemliche Spanne Zeit zu umfassen hätte, so ist doch die Ernte keine besonders reichliche. Während der Sommermonate tritt hier gewöhnlich vollkommener Stillstand in den Arbeiten ein und besondere Umstände, welche hier zu erwähnen nicht der Ort ist, haben noch dazu beigetragen, die Zahl der Arbeiten im vergangenen Sommer noch mehr zu vermindern. Einzelne derselben haben bereits auf anderem Wege Eingang in die deutsche Journalliteratur gefunden, so zunächst eine Arbeit von Pisati und Pater nò über Einwirkung von Phosphorchlorid auf Dichloraldehyd (Zeitschr. f. Chem. 1871, pag. 385), eine Mittheilung von Pratesi über Sulfanilsäure (diese Berichte 1871, pag. 970. 978) und andere.

Prof. Campani (Siena) theilt in der *Gazz. chim. ital.* p. 469 mit, dass er Eisen und Mangan sowohl in den Blutkörperchen als auch in dem klaren Serum des Ochsenbluts gefunden habe, bei weitem reichlicher jedoch in der Asche der Körperchen. — Derselbe macht darauf aufmerksam, dass ammoniakalische Carminlösung im Spektrum dieselben Absorptionsbänder hervorrufe wie wässrige Blutlösung. Wässrige Carminlösung zeigt die Bänder nicht, ebensowenig wässriger oder ammoniakalischer Krappauszug. — Campani hat auch aufs Neue bestätigt, dass bei der spontanen Zersetzung der Blausäure sich Harnstoff bilde. — Eine von Peloggio vorgeschlagene Jodreaction, welche auf Elektrolyse der mit Stärkekleister und HCl versetzten Flüssigkeit beruht, findet Campani viel weniger empfindlich als die gewöhnlichen Jodreactionen mit Bromwasser und Stärke oder Schwefelkohlenstoff.

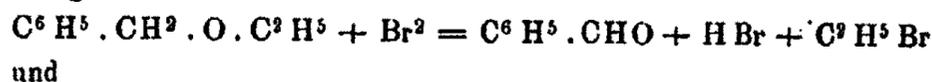
F. Sestini (*Gazz. chim.* pag. 473) findet, dass Wasser etwa $\frac{1}{1000}$ Schwefelkohlenstoff löst. Die Lösung zersetzt sich allmählig, schneller im Lichte als im Dunkeln. Schwefelkohlenstoff bildet mit Wasser und den Hydraten der alkalischen Erden zuerst Sulfüre, welche sich dann in Sulfo-carbonate umwandeln; letztere vereinigen sich mit den Hydraten zu krystallisirten Verbindungen von gelber oder rother Farbe. Für eine Kalkverbindung giebt er die Formel



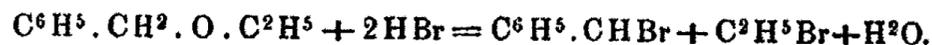
Sestini schlägt dieses Verhalten als Reaction auf Schwefelkohlenstoff vor.

Cannizzaro hat die bereits früher erwähnten geschichtlichen Notizen zur Entwicklung der chemischen Molekulartheorie in mehreren Heften der *Gazz. chim.* fortgesetzt.

E. Paternò (Palermo) erhält bei Einwirkung von Brom auf Aethylbenzyläther bei gewöhnlicher Temperatur und nachheriger Destillation: Benzaldehyd, Benzoylbromür, Benzylbromür, Bromäthyl, Bromwasserstoff und eine geringe Menge Wasser. Er giebt die Gleichungen:



und



Das Brombenzoyl entstehe durch Einwirkung von Brom auf Benzaldehyd. Er erhielt es in farblosen bei 80° C. schmelzenden Krystallen.

Paternò (*Gazz. chim.* 589) hat die von Zincke bei Kohlenwasserstoffen angewandte Methode auf die Phenole übertragen. Durch Einwirkung von Chlorbenzyl auf Anisol und Phenol bei Gegenwart von Zink erhält er Benzylanisol $C^6 H^4 \left\{ \begin{array}{l} C^7 H^7 \\ O . CH_3 \end{array} \right.$ und hieraus durch Jod-

wasserstoff Benzylphenol $C^6 H^4 \left\{ \begin{array}{l} C^7 H^7 \\ O H \end{array} \right.$. Letzteres wird, wie er so-

eben mittheilt, auch direct mittelst Phenol erhalten und die nach beiden Methoden erhaltenen Benzylphenole sind identisch. Benzylphenol bildet weisse seidenglänzende Krystalle, welche bei 84° schmelzen und unter theilweiser Verkohlung destilliren; bei 4—5^{mm} Druck destillirt es unverändert bei 175—180°. Es ist in Wasser ziemlich löslich. Das Benzylanisol wird durch öftere Destillation im Vacuum als dem Anisol ähnliche Flüssigkeit erhalten, welche selbst in Kochsalz und Schnee nicht krystallisirt. Sie kocht unter gewöhnlichem Druck bei etwa 305°; bei 4^{mm} Druck siedet sie bei 155°. — Dichte 1,073 bei 0° und 0,993 bei 100°. — In beiden Reactionen entstehen noch höher siedende Substanzen, welche bis jetzt nicht näher untersucht sind.

Bei Einwirkung von $P Cl^3 Br^2$ auf wasserfreies Chloral hat Paternò (das. 590) eine Verbindung $C^2 H Cl^3 Br^2$ als farblose Flüssig-

keit erhalten. Sie kocht unter theilweiser Zersetzung bei 200° , unter $12-15^{\text{mm}}$ Druck unverändert bei $93-95^{\circ}$; sie destillirt auch mit den Wasserdämpfen, ist aber in Wasser nicht löslich. Dichte 2,317 bei 0° und 2,129 bei 100° . Wird durch alkoholische Kalilauge heftig angegriffen, wobei neben anderen Produkten wahrscheinlich $\text{C}^2\text{Cl}^2\text{Br}^2$ entsteht.

Andere Chlorbromüre des Kohlenstoffs hat Paternò (das. 593) durch Einwirkung von Brom auf Chloroform und auf C^2HCl^5 erhalten. Chloroform bei 200° mit Brom behandelt, lieferte durch Fraktionirung bei 104° siedendes $\text{C Cl}^2\text{Br}$, welches dem Chloroform ähnlich riecht, bei 0° 2,058 und bei 100° 1,842 wiegt.

C^2HCl^5 , aus PCl^5 und Chloral erhalten, wird bei 200° von Brom angegriffen und in eine Krystallmasse verwandelt, welche man aus Alkohol umkrystallisirt. Diese Verbindung ist $\text{C}^2\text{Cl}^4\text{Br}^2$, dem C^2Cl^6 sehr ähnlich, und nach Scacchi mit diesem isomorph. Beim Erwärmen zersetzt es sich unter Abscheidung von Brom. Paternò betrachtet diese Verbindung mit der Formel $\left\{ \begin{array}{l} \text{C Cl}^3 \\ \text{C Cl Br}^2 \end{array} \right.$ als isomer mit

dem früher von Malaguti erhaltenen $\left\{ \begin{array}{l} \text{C Cl}^2\text{Br} \\ \text{C Cl}^2\text{Br} \end{array} \right.$

Aethylidenbromür $\text{CH}^2.\text{CHBr}^2$ ist von Paternò und Pisati (das. 596) aus PCl^3Br^2 und Aldehyd als bei $110-112^{\circ}$ siedende Flüssigkeit erhalten worden, wahrscheinlich identisch mit gebromtem Bromäthyl, aber ganz verschieden von dem Bromäthyliden, welches Wurtz und Frapelli aus Aldehyd und PBr^5 dargestellt haben und welches vielleicht ein Diaethylidenoxybromür war.

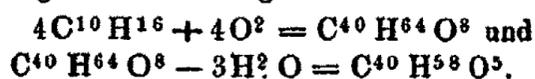
Bellucci (das. 687) hat durch neue Experimente dargethan, dass das unter Wasser durch verschiedene Pflanzen im Sonnenlicht entwickelte Sauerstoffgas auf Jodkaliumkleister nicht wie Ozon wirkt.

F. Selmi hat in den Acten der Academie zu Bologna seine Erfahrungen über Auffindung kleiner Mengen von Arsen und Phosphor in Vergiftungsfällen mitgetheilt. Für Arsen vereinigt er die Abscheidung als Chlorarsen mit dem Verfahren von Marsh in einem einzigen Apparat. Zum Nachweis sehr kleiner Phosphormengen hält er das Ausziehen desselben mit Schwefelkohlenstoff für zweckdienlich.

F. Selmi hat ferner eine Reihe kleiner Handgriffe angegeben, um Blutkrystalle mit grösserer Sicherheit zu erhalten und studirte zugleich den Einfluss einiger Salze und Säuren u. s. w. auf den Verlauf der Reaction.

J. Guareschi (*Bollettino geolog. del Regno d'It.*) hat im Laboratorium zu Florenz ein fossiles Erdharz untersucht, welches sich im oberen Arnothale an dem westlichen Rande eines Lignitbeckens findet, an einer Stelle, die ohne Zweifel einem früheren Binnensee entspricht. Das Harz bildet gelbliche, zerreibliche Klumpen, welche mit russender

Flamme brennen und einige Aehnlichkeit mit dem Thüringer Pyropissit zeigen. Diese enthalten etwas über 40% organische Substanz, bestehend aus einem in Alkohol leicht löslichen Harz, der Formel $C^{10}H^{16}O^2$ entsprechend, und aus einem sehr wenig in Alkohol, aber leicht in Benzin oder Terpentinöl löslichen Harz, entsprechend $C^{40}H^{58}O^5$. Betrachtet man sie als aus einem Terebin des Nadelholzes (welches die erwähnten Lignitlager bildet) entstanden, so ergeben sich die folgenden Beziehungen:



Bernsteinsäure oder die Derivate des Colophoniums konnten nicht aus diesen Harzen erhalten werden.

D. Amato (*Nuovo Cimento* 1872, pag. 131) hat ebenfalls im hiesigen Laboratorium die Einwirkung von Cyankalium auf Dichloroessigäther untersucht. Er erhielt dabei nicht Dicyanessigäther, sondern

Dicarbamidoessigäther $CH \begin{cases} CO.NH^2 \\ CO.O.C^2H^5 \\ CO.NH^2 \end{cases}$, welcher aus Wasser um-

krystallisirt, in bei $190 - 191^{\circ}$ schmelzbaren, farblosen Prismen erscheint, welche sich oberhalb 200° zersetzen. Die Verbindung ist neutral und fällt Chlorplatin nicht. Die Säure $CH(CO^2H)^3$ konnte bis jetzt nicht daraus erhalten werden, wohl aber als directe Zersetzungsprodukte derselben Malonsäure, Oxalsäure, Essigsäure und wahrscheinlich Glykolsäure.

Ich hatte früher (*Zeitschr. f. Chem.* 1870, p. 77) Gelegenheit mitzutheilen, dass die bei der Darstellung von Oenanthol aus Ricinusöl zurückbleibende harzige, aufgeblähte Masse durch Destillation vollständig in flüssige Verbindungen, meist Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden könnte. Amato (*Nuovo Cimento* 1872, p. 136) hat den bis 200° siedenden Antheil näher untersucht. Er enthält durch rauchende Schwefelsäure eliminirbare Homologe des Aethylens, während der nicht mit Schwefelsäure verbindbare Antheil aus Kohlenwasserstoffen C^nH^{2n+2} besteht. Häufige Fractionirung, Analyse und Bestimmung der Dampfdichte führten zur annähernden Reinigung von C^7H^{16} (Siedepunkt gegen 100°) und $C^{11}H^{24}$ (Siedepunkt $180 - 185^{\circ}$). Ausserdem wurden noch folgende Portionen analysirt:

Siedepunkt: $145 - 150^{\circ}$: 81,7% C und 14,8% H.
 $160 - 165^{\circ}$: 81,5% C - 15,6% H.
 $195 - 200^{\circ}$: 82,6% C - 14,7% H.

Diesen Portionen waren noch sauerstoffhaltige Verbindungen beigemischt.

Zur Entscheidung der Frage: in wie weit im Chloral die Aldehyd-Function noch erhalten sei und mit Beziehung auf die früher von mir

dargestellten Aldehydderivate organischer Basen, habe ich im vorigen Sommer Amato veranlasst, das Verhalten des Chlorals gegen Anilin zu untersuchen.

In dem anfangs Juni erschienenen Maiheft der *Gazz. chim.* p. 376 habe ich in einer kurzen Notiz mitgeteilt, dass Chloral sich wie Aldehyd und wie Aethylidenchlorür verhalte, sofern Amato bei gedachter Reaction eine krystallinische Base $\text{C Cl}^3 \cdot \text{CH} \left\{ \begin{array}{l} \text{N H} \cdot \text{C}^6 \text{H}^5 \\ \text{N H} \cdot \text{C}^6 \text{H}^5 \end{array} \right.$ erhalten habe.

Etwas später, nämlich in dem Ende Juli ausgegebenen Heft No. 12 dieser Berichte theilt auch O. Wallach mit, dass Anilin und sein Chlorhydrat auf Chloral unter Bildung einer Base einwirke. Ueber die Zusammensetzung der Base theilt er nichts mit, und seine Untersuchung war ohne Zweifel nicht so weit vorgeschritten als die von Amato. Dennoch habe ich denselben veranlasst zuerst weitere Resultate von Seiten Wallach's abzuwarten. Da bis in die letzte Zeit nichts weiter mitgeteilt wurde, so hat Amato diesen Gegenstand seit einigen Wochen wieder aufgenommen und es werden demnächst weitere Mittheilungen erfolgen*).

Ueber meine Untersuchungen über Coniin habe ich Ihnen vor Kurzem einige Notizen zu Händen dieser Berichte zugehen lassen und es sollen alsbald ausführlichere Angaben erfolgen.

Ich habe mich in letzter Zeit hauptsächlich mit der weiteren Entwicklung der Gerbsäurefrage beschäftigt. Es wurde der directe Nachweis geliefert, dass das reinste käufliche Tannin zu etwa $\frac{2}{10}$ aus Digallussäure besteht. Der Nachweis gründete sich auf die verschiedene Löslichkeit der Acetylderivate der Glykose und der Digallussäure. Die Acetylgerbsäure wurde durch Magnesia zersetzt. Die so dargestellte, vollkommen zuckerfreie Gerbsäure hatte alle ihre charakteristischen Eigenschaften und zersetzte sich beim Kochen mit Säuren in Gallussäure ohne Nebenprodukt. Die Acetylgerbsäure aus natürlichem Tannin ist vollkommen identisch mit dem Acetylderivat der mittelst Arsensäure und Gallussäure dargestellten Digallussäure, jedoch verschieden von der Acetylgerbsäure aus dem mit P O Cl^3 dargestellten Condensationsprodukt. Diese Verschiedenheit bezieht sich nur auf die Anzahl von Acetylgruppen, welche in beide Verbindungen eingeführt werden kann; die anderen Reactionen sind vollkommen gleich. Ich bin gerade daran, diesen Gegenstand zum Abschluss zu bringen; er hat um so mehr Interesse, als er zugleich einen Beitrag zur Erkenntniss liefert, in welcher Weise bei den Reactionen von P O Cl^3 und von Arsensäure der Act der Condensation vor sich geht.

Es ist bekannt, in welcher Blüthe vor Alters der Landbau in

*) Vgl. hierzu die Mittheilung von Wallach S. 251.

Italien stand, und ebenso bekannt ist, wie die Bodencultur in dem Maasse in Verfall gerieth, als die grösseren Gütercomplexe in die Hände der Geistlichkeit übergangen und der Bearbeitung entzogen wurden. Es drängt sich allmählig Allen die Ueberzeugung auf, dass Italien die Hebung seiner ökonomischen Verhältnisse hauptsächlich in der Hebung des Landbaues und in der rationellen Verwerthung der hierdurch gewonnenen Produkte zu suchen habe. Die Sequestration der geistlichen Güter ist ein wichtiger Schritt zur Erreichung dieses Zieles, welchem man auch mit allen jetzt üblichen wissenschaftlichen Mitteln vorzuarbeiten sucht. Staats- und Gemeinde-Behörden wetteifern in der Errichtung von Ackerbauschulen und von agrikulturchemischen Versuchsstationen. Die verschiedenen derartigen Institute haben sich bis jetzt noch nicht zu gemeinschaftlichen Untersuchungen nach einheitlichem Plan verständigen können. Jeder arbeitet vorerst nach seiner Weise und es werden hierdurch eine Anzahl einzelner Resultate zu Tage gefördert, welche zunächst keine Verwerthung finden können.

Eine grosse Anzahl von Boden- und Dünger-Analysen bei Seite lassend, erwähne ich zunächst eine von E. Bechi (Florenz) ausgeführte systematische Analyse der verschiedenen Theile des Olivenbaumes (*Saggi di esperienze agrarie*), eine von demselben Chemiker durchgeführte Reihe von Ammoniak- und Salpetersäure-Bestimmungen des Regenwassers, zugleich mit Angabe der Regenmengen. Eine Untersuchung von Moschini über die Einwirkung des Sonnenlichtes auf das Olivenöl ist in den „Landwirthschaftlichen Versuchsstationen“ Bd. XV. reproducirt. Interessant ist, dass das Oel nach mehrmonatlicher Isolirung nicht mehr durch salpetrige Säure in Elaidin übergeführt werden kann.

Nach A. Cossa (*Gazz. chim.* 683) findet sich Asparagin sowohl im Saft der im Dunkeln, als auch in dem der im Lichte gewachsenen Wicken. Dass bei den im Lichte gewachsenen Wicken weniger oder gar kein Asparagin gefunden worden sei (Pasteur), erkläre sich aus dem Umstand, dass diese einen stickstoffhaltigen Bestandtheil, welcher als Ferment auf das Asparagin wirkend dieses zersetze, in grösserer Menge enthalten, als die im Dunkeln gewachsenen. Man muss also nicht zu grosse Mengen Saft möglichst schnell verarbeiten.

Schliesslich erwähne ich noch zweier Mineralwasseranalysen von E. Bechi. Ein *Acqua delle piazzuole* im oberen Aruothal ist ein Eisensäuerling mit 0,146 Gr. Mangansulfat im Liter. Das Wasser von Castrocaro ist ausgezeichnet durch seinen Gehalt an Jod und Brom — 0,195 gr. Mg. J² und 0,117 gr. Mg. Br² im Liter.

80. A. Henninger, aus Paris den 25. März 1872.

Die Sitzung der Academie vom 11. März bot ausser einer Mittheilung von Hrn. Houzeau über die Gegenwart des Ozons in der Atmosphäre und einer Abhandlung von Hrn. Kolb über die Dichte der wässrigen Lösungen der Salzsäure Nichts die Chemie betreffendes dar. Ich erwähne nur aus letzterer Arbeit, welche ausschliesslich Zahlenresultate enthält, dass die Curve der erhaltenen Resultate bis zur Dichte 1.19 eine gerade Linie ist und erst von da ab Krümmung eintritt.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 15. März.

Zur Erkennung von Nitrobenzol im Bittermandelöl, wendet Hr. Bourgoïn Kalilauge an; mischt man 2 Theile des fraglichen Oels mit 1 Theil Kalilauge, so färbt sich bei Gegenwart von Nitrobenzol die Mischung grün. Zusatz von Wasser theilt die Flüssigkeit in 2 Schichten, die untere von gelber, die obere von grüner Farbe; über Nacht verwandelt sich die grüne Färbung in eine rothe. In der Wärme, sowie bei Gegenwart von Alkohol finden im Allgemeinen dieselben Erscheinungen statt.

Hr. Friedel machte im Namen des Hrn. Schlagdenhauffen eine Mittheilung über das Pyruvin und Hr. G. Bouchardat beschrieb die Acetyläther des Dulcits, Untersuchungen, über die ich schon berichtet habe.

Die HH. Friedel und Silva haben molekulares Silber bei 170 bis 180° auf Jodchloräthylen einwirken lassen, in der Hoffnung, das Chlorid des normalen Butylens zu erhalten. Die Reaction verläuft jedoch in einer anderen Richtung, indem Aethylen und Chloräthylen $C_2H_4Cl_2$ entstehen.

Hr. Jungfleisch theilte die ersten Resultate einer Untersuchung über Glycerinsäure mit. Er ändert die Darstellung derselben dahin ab, dass er das rohe Oxydationsprodukt des Glycerins, ohne es abzdampfen, neutralisirt, darauf mit etwas Essigsäure schwach ansäuert und mit Kalk die Oxalsäure ausfällt. Die filtrirte Flüssigkeit wird mit Bleizucker gefällt, von neuem filtrirt und nun mit basisch-essigsaurem Blei versetzt, wodurch die Glycerinsäure und die Glycolsäure niedergeschlagen worden. Die beiden Bleisalze trennt man durch Kochen des Niederschlages mit Wasser, welches das glycerinsaure Blei ungelöst lässt.

Hr. Jungfleisch bemerkt noch, dass die Bildung der Ameisensäure bei der Oxydation des Glycerins durch die Arbeiten von Heintz nicht erwiesen ist.

Hr. Heintz neutralisirt das Oxydationsprodukt unvollständig, unterwirft es der Destillation und erhält so im Destillate Ameisen-

säure. Da nun das Rohprodukt Glycerin und Oxalsäure enthält, so stammt jedenfalls ein Theil der von Heintz gefundenen Ameisensäure von der Zersetzung der Oxalsäure her.

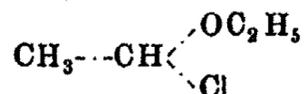
Hr. Lamy unterhält die Gesellschaft über das neue Verfahren der Chlorbereitung von Deacon.

Academie, Sitzung vom 18. März.

Hr. A. Wurtz legte eine grössere Arbeit über die Einwirkung des Chlors auf Aldehyd vor, welche er mit Hrn. G. Vogt gemeinschaftlich ausgeführt hat.

Wenn man unter geeigneten Umständen Chlor auf Aldehyd einwirken lässt, so wird vorzugsweise die Gruppe COH angegriffen und das Aldehyd in Chloracetyl übergeführt.

Die Verfasser haben geglaubt der Reaction eine andere Richtung zu geben, d. h. das Methyl des Aldehyds angreifen zu können, indem sie die Gruppe COH durch Fixation anderer Elemente sättigten und den so entstandenen Körper der Einwirkung des Chlors unterwarfen; in diesem Falle müsse man zum Chloral gelangen. Sie haben dazu zunächst die von Wurtz und Frapoli erhaltene Substanz gewählt, welche mit dem einfachen Chloräther identisch ist:



Behandelt man dieselbe bei Gegenwart von etwas Jod mit Chlor, so erhält man in der That das



welches bei 183—188° siedet und bei 0° die Dichte 1.426 besitzt; es ist identisch mit dem von Henry aus Chloralalkoholat und Phosphorpentachlorid dargestellten Körper und mit dem vierfach Chloräther von Malaguti.

Wasser zersetzt den Körper bei 100° in Alkohol, Salzsäure und Chloral; Schwefelsäure spaltet ihn in Chloräthyl und Chloral. Mit Alkohol verbindet er sich zu Trichloracetal $\text{CCl}_3\text{---CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$; letzterer siedet bei 199—201°.

Diese Resultate erklären vollständig und auf einfache Weise die Bildung des Chlorals bei Einwirkung von Chlor auf Alkohol.

Beim Mischen von Aldehyd mit wässriger Salzsäure oder selbst mit Wasser tritt Temperaturerhöhung ein und es ist wahrscheinlich, dass dabei Aethylidenchlorhydrin resp. Aethylidenglycol entstehen. Auch in diesem Falle greift das Chlor die Methylgruppe an und man gelangt so vom Aldehyd zum Chloral.

Leitet man in eine abgekühlte Mischung von Aldehyd und Wasser, mit oder ohne Zusatz von Salzsäure (dieselbe war fast farblos), Chlor ein und erwärmt man nach einiger Zeit im Wasserbade, unter fortwährendem Einleiten, so destillirt eine dicke ölige Flüssigkeit über, welche Bichloraldehydhydrat und Chloralhydrat enthält. Dieselbe destillirt fast gänzlich unter 105° und das mit Schwefelsäure daraus abgeschiedene Gemenge von Bichloraldehyd und Chloral siedet zwischen 85 und 98° ; dasselbe kann durch Destillation nicht in seine Bestandtheile zerlegt werden. Mit Kali erhitzt, lieferte es nur Chloroform; der Bichloraldehyd, welcher der Analogie nach Bichlormethylen hätte geben sollen, zersetzt sich in anderer Weise. Die Flüssigkeit schwärzt sich, enthält bedeutende Mengen Chlorkalium und eine noch nicht untersuchte Säure, welche durch basisch essigsaures Blei gefällt wird.

Ist die der Einwirkung des Chlors unterworfenene Mischung von Aldehyd, Wasser und Salzsäure nicht mehr farblos, sondern stark gebräunt, so nimmt die Menge der oben erwähnten öligen Flüssigkeit bedeutend ab, dagegen erhält man eine gewisse Quantität Crotonchloral. — Unter den höher siedenden Körpern befindet sich auch eine in Wasser lösliche Substanz, welche daraus in schönen, langen Blättchen krystallisirt und bei 80° schmilzt. Nach der Analyse scheint dieselbe $C_4 H_5 Cl_4 O_2 = C_4 H_4 Cl_4 O + H_2 O$ (?) zu enthalten.

Die HH. Wurtz und Vogt haben auch den Versuch von Pinner (diese Berichte J. IV. S. 256) wiederholt und auch hier ein Gemenge von Bi- und Trichloraldehyd erhalten.

Die HH. Ch. Friedel und R. Silva berichteten über die Isomeren des Trichlorhydrins; ich habe schon einen Umriss dieser Arbeit gegeben.

Die HH. Ch. Girard und G. de Laire haben einige der von Dusart und Bardy veröffentlichten Reactionen wiederholt und sind im Allgemeinen zu entschieden negativen Resultaten gelangt.

Dusart und Bardy erklären die Bildung von Diphenylamin beim Erhitzen von Phenol, Salzsäure und Anilinchlorhydrat durch Einwirkung von zuerst gebildetem Chlorphenyl auf das Anilinsalz. Diese unwahrscheinliche Annahme ist völlig grundlos; denn ganz abgesehen davon, dass Salzsäure mit Phenol kein Chlorphenyl erzeugt, giebt nach Girard und de Laire das salzsaure Anilin allein auf $300-340^{\circ}$ erhitzt, Diphenylamin (bis zu $\frac{1}{10}$ von angewandtem Anilinsalz). D. u. B. erhalten ferner Diphenylamin, indem sie Anilin mit phenolsulfosaurem Natrium oder Anilin mit Brom oder Jodphenyl erhitzen. Nach den Verfassern findet diese Reaction nicht statt und nur, wenn die angewandten Substanzen etwas freie Säure oder Anilinsalz enthalten, bilden sich geringe Mengen Diphenylamin. — Andererseits behaupten D. und B., durch Destillation von phenolsulfo-

saurem Natrium mit Cyankalium Benzonitril erhalten zu haben. Obgleich nun theoretisch diese Reaction gänzlich unwahrscheinlich erscheint, so haben die Verfasser dieselbe dennoch wiederholt, dabei aber nur die Bildung von Phenol beobachtet; die Menge desselben entsprach fast vollständig dem in dem phenolsulfosauren Natrium enthaltenen Phenol.

Endlich erhielten die HH. Girard und de Laire ein absolut negatives Resultat, als sie die Versuche von D. u. B. über Bildung von Anilin und Diphenylamin beim Erhitzen von Phenol, Salzsäure und Salmiak wiederholten. Ich habe darüber schon berichtet.

Hr. G. Bouchardat hat die Einwirkung von Jodwasserstoff auf Pinakon studirt. Erhitzt man dasselbe während 6 Stunden auf 160° mit 25 Th. concentrirter Jodwasserstoffsäure, so bildet sich neben Pinakolin $C_6H_{12}O$ und einer geringen Menge Condensationsprodukten ein Jodhexylen $C_6H_{11}I$, welches bei 145° siedet. Wasserstoff in *statu nascendi* (Zink und verdünnte Schwefelsäure) verwandelt dasselbe in ein Hexylen, dessen Bromid $C_6H_{12}Br_2$ enthält. — Durch Einwirkung eines grossen Ueberschusses Jodwasserstoff bei 270° auf $C_6H_{11}I$ gelangt man zu dem gesättigten Kohlenwasserstoffe C_6H_{14} , der bei $58-60^{\circ}$ siedet und der nach Bouchardat isomer mit dem Hexylhydrür, dagegen mit dem von Berthelot aus Diallyl erhaltenen Kohlenwasserstoffe identisch ist. Dampfdichte = 2,947.

Brom wirkt in der Kälte heftig auf Jodhexylen ein und unter Jodabscheidung und Bromwasserstoff-Entwicklung bildet sich das Bromid des zweifach gebromten Hexylens $C_6H_{10}Br_2$. Dasselbe bildet schöne Krystalle, welche bei 142° schmelzen, schon unterhalb des Schmelzpunktes sublimiren und sich in Alkohol, Aether und Chloroform auflösen. Diese Substanz ist mit Tetrabromdiallyl isomer.

Hr. D. Gernez beschrieb die Absorptions-Spectra des Schwefeldampfes, des Dampfes der selenigen Säure und der unterchlorigen Säure.

81. R. Gerstl, aus London am 30. März.

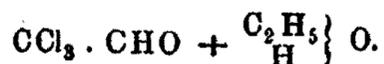
In der Chemischen Gesellschaft kam eine Notiz von Hrn. Maumené zur Verlesung, in welcher die Existenz der von Hrn. Divers entdeckten Stickstoffsäure, NOH , *) geleugnet wird. Hr. Divers in Erwiderung hierauf, recapitulirt seine diesbezüglichen Untersuchungen und die Veranlassung dazu, und erwähnt, dass in einem Briefe an ihn Hr. Maumené die Existenz von $NOAg$ zugegeben habe. Natürlich hält Hr. Divers seine frühere Behauptung aufrecht, und

*) Diese Berichte, IV, 482.

Hr. Dr. Odling meinte beistimmend, dass das Dasein von Stickoxydulsalzen zur Genüge erwiesen worden wäre.

Hr. Dr. Debus erwähnte, mit Bezug auf seine in der jüngsten Sitzung vorgebrachte Mittheilung über die Reduction von Aethyl-Oxalat, dass er zu den Versuchen durch die theoretische Ansicht veranlasst worden, der zufolge es keine organische Verbindung gäbe, in welcher die Zahl der Hydroxylmoleküle jene der Kohlenstoffe überstiege. Hr. Dr. Wright citirte gegen diese Ansicht Chloral-Alkoholat und Chloral-Hydrat, wurde aber von Hrn. Dr. D. dahin berichtet, dass diese Verbindungen molekulare, nicht atomistische seien. Hr. Dr. W. kann den Unterschied zwischen diesen zwei Classen von Verbindungen nicht sehen, — warum sollte das Wasser in Kupfervitriolkrystallen als verschieden von dem in Kalkhydrat betrachtet werden? Aus beiden kann es durch Hitze ausgetrieben werden. Da Chloral-Hydrat und Alkoholat in gleichartiger Weise producirt würden, und da die Constitution des letztern, in Folge seines Verhaltens zu Phosphorchlorid, als $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ bewiesen wäre, so muss bei Analogie das Hydrat als $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{OH}$ angesehen werden.

Hr. Dr. Debus meinte, dass die Constitution des Chloral-Alkoholates auch in einem andern Lichte erscheinen könne, und dass die Phosphorchlorid-Reaction auch so zu erklären, dass sich vorher Chloräthyl bilde, dass dieses dann auf das Chloral einwirke, wie es dies bekanntlich auf Aldehyd thue, und so $\text{CCl}_3 \cdot \text{CHO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ liefere. Diesem zufolge wäre die Constitution des Chloral-Alkoholates



Hr. Prof. Williamson schlägt die Bezeichnungen „physikalische“ und „chemische“ anstatt „molekulare“ und „atomistische“ für die bezüglichen Verbindungen vor.

Die letzte der rückständigen Mittheilungen aus der Royal Society, Hrn. Griess' Arbeit „Ueber Abkömmlinge der Uramidobenzoësäure“ ist vom Verfasser selbst diesen Blättern eingesandt worden. In den jüngsten zwei Sitzungen sind die folgenden Mittheilungen vorgekommen:

C. Schorlemmer, „Ueber die normalen Paraffine.“ In frühern Mittheilungen *) hat der Verfasser gezeigt, dass in diesen Verbindungen die Kohlenstoffatome in einer einzigen Kette an einander gereiht sind. Er kam zu diesem Schlusse theilweise durch synthetische Versuche, theilweise durch das Studium der Oxydationsprodukte, welche er aus den Alkoholen jener Paraffine gewonnen. Die beste Weise

*) Diese Berichte, III, 615 und IV, 564.

die Alkohole darzustellen ist trockenes Chlor in die Dämpfe der siedenden Kohlenwasserstoffe zu leiten; die so erhaltene Mischung von primären und secundären Chloriden mit einem Gemenge von Eisessig und essigsaurem Kali bis auf 200° zu erhitzen; die Acetate der Alkoholradicale mit Aetzkali zu behandeln, und schliesslich die gebildeten Alkohole durch fractionirtes Destilliren von einander zu trennen, was übrigens nur annähernd zu erreichen ist.

Pentan, oder normales Amylhydrid, C_5H_{12} (Siedep. 37° — 39°) findet sich in bedeutender Menge im Pennsylvania-Steinöl. Der secundäre Pentylalkohol, oder Methyl-Propyl-Carbinol $C_3H_7\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ \end{array} \right\}CHOH$

(Siedepunkt 120° — 122°) liefert beim Oxydiren Methyl-Propyl-Keton,

$C_3H_7\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ \end{array} \right\}CO$, das bei weiterem Oxydiren in Essig- und Propionsäure zerfällt. Der primäre Pentyl-Alkohol ist identisch mit dem von Lieben und Rossi aus normaler Buttersäure gewonnenem Amylalkohol und giebt durch Oxydation normale Baldriansäure, welche bei 184° — 187° siedet.

Hexan, normales Hexylhydrid, C_6H_{14} . 1) Hexan aus Petroleum, Siedep. 69° — 70°, liefert erstens Methyl-Butyl-Carbinol $C_4H_9\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ \end{array} \right\}CHOH$,

(Siedep. 140° — 142°), dessen Oxydationsprodukte Methyl-Butyl-Keton, Essig- und normale Buttersäure sind; zweitens primären Hexylalkohol, Siedep. 150° — 155°, aus dem bei 201° — 204° siedende Capronsäure erhalten wurde. 2) Hexan aus Mannit, erhalten durch Einwirkung von Salzsäure und Zink auf das aus Mannit stammende secundäre Jodhexyl. Es siedet bei 71.5° und sein spec. Gew. bei 17° ist 0.6630. Da seine Abkömmlinge dieselben wie die des aus Steinöl herrührenden sind, so muss die chemische Constitution beider Hexane als ein und dieselbe angesehen werden. Immerhin zeigte sich eine ziemliche Differenz in den Baryt-Capronaten; das von Mannit hergeleitete war krystallinisch, das andere amorph. 3) Dipropyl, erhalten durch Natrium auf primäres Jodpropyl; Siedep. 69° — 70°, spec. Gew. bei 17° — 0.6630. Constitution ist wohl eine gleiche mit den andern zwei Hexanen; zu kleine Menge des Materials hindert weitere Untersuchung.

Heptan, oder normales Heptylhydrid, C_7H_{16} , Siedep. 97.5° — 99°, findet sich ebenfalls im Petroleum und giebt einen secundären Alkohol, Siedep. 160° — 162°, der Methyl-Pentyl-Carbinol sein muss, da durch Oxydation seines Ketons Essig- und normale Baldriansäure erhalten werden. Der primäre Heptylalkohol, Siedep. 170° — 172° liefert beim Oxydiren Oenanthylsäure, Siedep. 219° — 222°, welche identisch ist mit der aus Ricinusöl gewonnenen.

Octan, oder normales Dibutyl, C_8H_{18} , erhalten durch Natrium

auf normales Jodbutyl, siedet bei 123° — 125° und hat bei 17° ein spec. Gewicht von 0.7032. Es ist identisch mit dem Octan, erhalten aus Methylhexyl-Carbinol und mit dem von Zincke aus dem primären Octylalkohol dargestellten.

Gladstone und Tribe, „Zersetzung von Wasser durch Zink im Verein mit einem negativeren Metall.“ Bekanntlich wird Wasser von reinem Zink bloss bei sehr hoher Temperatur zerlegt, nicht aber bei gewöhnlicher, und ebenso wenig vermag eine Säule aus Zink und Silber mit zwischengelegtem Pappendeckel dasselbe zu zersetzen, wie Davy es gezeigt hat. Hingegen ist es Buff gelungen eine sehr kleine Menge Gases durch ein Paar von Zink- und Platinplatten zu erhalten. Die obigen Untersucher warfen nun die Frage auf, ob durch sehr nahes an einander Legen der Platten, und in Folge dessen verminderte Widerstandsfähigkeit der Flüssigkeit, die Vereinigung des Zinks mit Sauerstoff bewerkstelligt werden könnte. Dünne Zink- und Kupferfolien wurden übereinandergelegt und zusammengehämmert und in einer Flasche mit destillirtem, vorher wohl gekochtem Wasser angebracht, — es entwickelten sich bald Gasblasen. Eine noch innigere Berührung der beiden Metalle wurde so erreicht, dass Zinkfolie in einer Lösung von Kupfervitriol stehen gelassen wurde, bis dieselbe mit einer Schichte schwammigen Kupfers belegt erschien. Rein abgespült und in Wasser gebracht producirte dies Kupfer-Zink ebenfalls Gasblasen. Eine grosse Anzahl von Experimenten, in denen der Wasserstoff gesammelt und gemessen wurde, zeigten, dass die Gasmenge nach und nach geringer wird, und dass die herrschende Temperatur einigen Einfluss auf dieselbe ausübe. Specielle Versuche, in welchen die das Wasser und die Metalle enthaltenden Gefässe erhitzt wurden, zeigten die Vermehrung der Menge des freiwerdenden Gases noch deutlicher.

Andere Metalle, wie Zink und Platin (niedergeschlagen als Schwamm aus Platintetrachlorid), Eisen und Blei, verhielten sich ähnlich.

Obiges Experiment ist in praktischem Sinne interessant als eine einfache Methode, um reinen Wasserstoff darzustellen; für die Theorie ist von Belang, dass die Dissociation einer binären Verbindung durch zwei Metalle statt hat, wenn diese nur eine, so zu sagen, unendlich kleine Distanz von einander entfernt sind, während keine Reaction eintritt, wenn die Flüssigkeitsschicht zwischen den Metallen hinreicht, dem elektrischen Strome zu widerstehen.

Das kupferbedeckte Zink ist im Stande noch andere Flüssigkeiten zu zerlegen. Jodäthyl z. B. wird durch dasselbe rasch gespalten bei gewöhnlicher Temperatur.

Herr Coppet widerlegt in den „*Chem. News*“ die in meinem jüngsten Briefe erwähnte Entdeckung von Tomlinson, eines neuen Glaubersalz-Hydrates; es wäre dieses nichts weiter als eine Mischung von Eis mit unbestimmten Mengen des siebenatomigen Hydrates.

Im medicinischen Wochenblatte „*Lametz*“ berichtet Herr Tusou über Verdauung von mineralischen Stoffen. Er fand, dass Calomel, unlöslich in 2 pCt. Salzsäure enthaltendem Wasser und unlöslich in wässriger Pepsinlösung, sich leicht löst in Wasser, das 2 pCt. Salzsäure und etwas Pepsin enthält.

82. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

1923. J. Hargreaves und T. Robinson, Widnes. „Behandlung von Erzen“.

Datirt 21. Juli 1871.

Das Patent hat specielle Rücksicht auf Pyrite. Dieselben werden in Retorten bis zur Oxydation des Schwefels erhitzt, und die bleibenden Rückstände bei etwa 450° mit Chlor oder Salzsäuregas behandelt.

1928. J. Hargreaves und T. Robinson, Widnes. „Schwefelsaures Natron“.

Datirt 22. Juli 1871.

Kochsalz wird mit schwefelreicher Kohle geschmolzen und während des Processes Wasserdampf zuströmen gelassen.

1963. W. Love, Bowling, Schottl. (Für H. J. Lahousse, Prag.) „Papierbrei.“

Datirt 26. Juli 1871.

Stroh oder ähnliches faseriges Material wird nach vorangegangener Zerkleinerung einige Stunden lang in einer kalten Lösung von Aetzkali erweichen gelassen, sodann aus der Lösung genommen, in einen cylindrischen Kessel gebracht und hier mit Dampf von ziemlich hoher Spannkraft behandelt. Die letzte Operation dauert ebenfalls einige Stunden; nach ihrer Beendigung wird die Masse gewaschen, gebleicht und schliesslich durch ein Paar Mülsteine passiren gelassen, welche aber keine zerquetschende Wirkung auf dieselbe haben dürfen.

1967. P. A. Dormoy, Paris. „Eisen- und Stahl-Bereitung.“

Datirt 27. Juli 1871.

Das mit Kohlen vermengt geschmolzene Rohmaterial wird bei Weissgluthhitze in kaltes Wasser gebracht, das so spröde gemachte Metall zerkleinert, und nun werden die kleinen Stücke mechanisch sortirt und gleichartige Theile wieder in eine Masse verarbeitet. Dieser Prozess liefert sehr homogene Eisen- und Stahlsorten.

1969. E. Taylor, Rochdale. „Dünger.“

Datirt 27. Juli 1871.

Menschliche Excremente, Harn u. s. w. werden mit Zucker, Chlorkalk und Alaun gemengt, der Mischung Asche zugesetzt und das Ganze wird mit Schwefelsäure begossen. Man erhält so einen feucht-pulverigen Dünger.

1978. W. Lorberg, Cricklewood. „Seife.“

Datirt 27. Juli 1871.

Die Verbesserung besteht im Zusatze einer Lösung von Gluten in Aetzkali zu einer der gewöhnlichen Seifensorten.

1982. T. Thomson, Denny, Schottl. „Gewinnung von Eisen aus seinen Erzen.“

Datirt 28. Juli 1871.

Eisenerze oder auch Eisensalze, pulverisirt, und mit gleichfalls gepulverter Kohle und Kalk gemengt, werden auf in Flammenheerden befindliches, geschmolzenes Eisen gebracht und nachdem die Mischung in Fluss gerathen, mit einem hölzernen Stabe umgerührt. Der Durchgang der durch das Verkohlen des Stabes freiwerdenden Gase trägt zur innigen Vermischung der ganzen Masse bei.

1985. B. H. Paul, London. „Papierbrei.“

Datirt 28. Juli 1871.

Das beim Raffiniren von rohem Paraffinöl gewonnene Bitumen wird mit fein gepulvertem Sandstein, gebranntem Lehm u. s. w. zusammengerieben.

1984. J. Broad, London. „Papierbrei.“

Datirt 28. Juli 1871.

Die zum Gerben benutzt gewesene Lohe liefert mit Aetzkali unter Dampfdruck behandelt ein gutes Material für obigen Zweck.

2008. W. Weldon, London. „Abscheidung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff.“

Datirt 31. Juli 1871.

Der Schwefelwasserstoff wird auf in Wasser suspendirtes Eisen- und Mangan-oxyl einwirken gelassen, und in das erhaltene Produkt Luft eingeführt. Es entsteht da eine Mischung von metallischem Oxyd und freiem Schwefel. Die Mischung wird abermals mit Schwefelwasserstoff, nachher mit Luft behandelt, und diese abwechselnden Behandlungen so lange fortgesetzt, bis man eine an Schwefel reiche Mischung erhält, aus der dann der Schwefel abgesondert werden kann. Die Quelle des Schwefelwasserstoffs sind die Rückstände der Alkalifabrikation, oder Schwefelkalium und Schwefelnatrium; die letzteren werden durch Kohlensäure zersetzt, wodurch Soda und Pottasche, und Schwefelwasserstoff entstehen.

2025. D. Hamock und C. Pearse, High Wycombe. „Leuchtgas Erzeugung.“

Datirt 1. August 1871.

Atmosphärische Luft wird durch mit flüssigen Kohlenwasserstoffen gefüllte Gefässe gedrängt, wodurch sie mit den Dämpfen derselben gesättigt und so als Leuchtgas benutzt werden kann.

2028. I. T. Way, London. „Darstellung von Kali- und Natronphosphat.“

Datirt 1. August 1871.

Diese Specification begreift in sich: Bereitung sauren phosphorsauren Natrons durch Zersetzung von saurem phosphorsaurem Kalke mittelst schwefelsauren Natrons, und Ueberführung solchen Phosphates durch Zusatz von Aetznatron oder Soda in das rhombische und das Triphosphat; Bereitung sauren phosphorsauren Natrons aus Chlornatrium mittelst Phosphorsäure, und Verwandlung des sauren Phosphates in die zwei andern Phosphate wie oben; Bereitung des Triphosphates durch Erhitzen des rhombischen Salzes mit Soda im Flammenofen.

Diese Methoden sind natürlich auch anwendbar für die Gewinnung der entsprechenden Kalisalze.

2056. D. C. Knab, Paris. „Benutzung thierischer Abfälle.“

Datirt 8. August 1871.

Thierische Abfälle werden bei 80° — 100° C. mit Salzsäure von etwa 18° bis 22° B. Concentration behandelt. Das sich abscheidende Fett wird gesammelt, die bleibende salzsaure Lösung zu Dünger verarbeitet.

2057. E. J. W. Parnacott, Leeds. „Consolidirung von Oelen.“

Datirt 4. August 1871.

Oele, die zur Darstellung von Wachseleinwand verwandt werden sollen, werden in geeigneten Gefässen mit fein gepulvertem Kupfervitriol, oder Zinkfulfat, oder Bleizucker lüdig durcheinander gerieben, und die so entstandene teigige Masse lässt man durch Walzen gehen. Je nach dem Zwecke, zu welchem man die sogenannte Wachseleinwand verlangt, werden der obigen Masse verschiedene weitere Substanzen beigemengt, wie Lederstaub, Korkstückchen, Sägepulver, Schwefel u. s. w.

2076. A. Barclay, Kilmarnock, Schottl. „Verwerthung der Hochofengase.“

Datirt 5. August 1871.

Der Patentinhaber benutzt die den Hochofen verlassenden Gase, zum Vercoaken von Kohle.

2080. B. Tanner, New Brighthon. „Fabrikation von Phosphorsäure und Phosphor.“

Datirt 7. August 1871.

Verschiedene natürlich vorkommende Phosphate werden in Salzsäure oder Phosphorsäure gelöst, und die Lösungen mit Schwefel-, oder Oxal-, oder Kieselsäure, oder auch mit einer Mischung von allen dreien behandelt.

2081. J. H. Johnson, London. (Für J. E. A. B. de Langlade, Paris.) „Verwerthung der Hochofengase.“

Datirt 7. August 1871.

Die Gase werden nach vorhergegangenem Waschen zum Erhitzen von Flammenöfen benutzt.

2082. J. H. Johnson, London. (Für E. Leconte, Paris.) „Bierbrauen.“

Datirt 7. August 1871.

Dem Malz wird Mais- und Reisstärke zugesetzt.

Nächste Sitzung: Montag, 8. April.

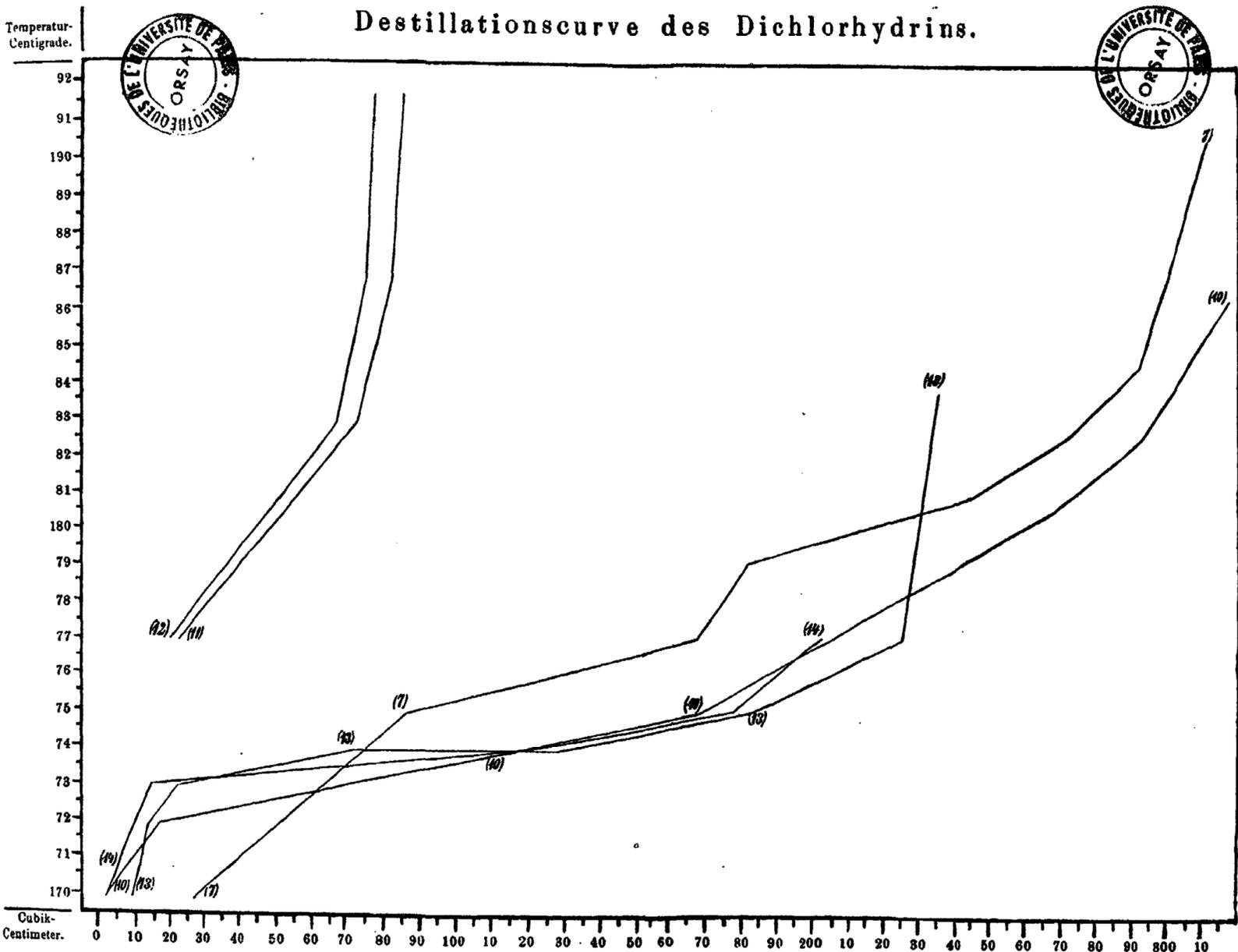
Berichtigungen.

In No. 3. Seite 108, Zeile 10 v. oben lies: Blei 68,77 68,88
statt: Blei 78,77 78,77.

In No. 5. Zeile 16 lies: C_3H_3 und C_3H_3
statt: C_3H_3 und C_3H_3 .

Zeile 20 lies: $110-115^{\circ}$ statt: 120° .

Destillationscurve des Dichlorhydrins.



Sitzung vom 8. April 1872.

Präsident: Hr. C. Rammelsberg.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden gewählt:

1) als einheimisches Mitglied
Hr. L. Windecker, Dr. phil., Berlin.

2) als auswärtige Mitglieder
die Herren:

H. Abeljanz, Assistent, Zürich.

H. Harder, Dr. phil., Ohra bei Danzig.

W. Hempel, Heidelberg.

C. Moeslinger, Mühlhausen.

G. Schreiber, stud. chem., Göttingen.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

D. Tommasi: *Sur un nouveau dissolvant de l'iodure plombique et de son application à la pharmacie* (vom Verf.).

Mittheilungen.

83. H. F. Weber: Die specifische Wärme des Kohlenstoffs.

(Vorgetr. vom Verf. in der Sitzung vom 24. März; nach Vortrag in der physikal. Gesellschaft am 21. März.)

Dulong und Petit erschlossen 1819 aus den specifischen Wärmen von 12 untersuchten Metallen das Gesetz: das Produkt aus Atomgewicht und specifischer Wärme, die sogenannte Atomwärme, hat für alle Elemente denselben Werth, etwa 6.3. In zahlreichen, von 1840 bis 1862 fortgesetzten Untersuchungen hat später Hr. Regnault die Allgemeingültigkeit dieses Dulong-Petit'schen Gesetzes geprüft. Das Ergebniss war, dass dieses Gesetz für die meisten festen Elemente annähernde Gültigkeit hat, nur müssen die specifischen Wärmen dieser Elemente bei Temperaturen bestimmt werden, die hinreichend tief unter den Schmelzpunkten der betreffenden Elemente liegen. Für 32 feste Elemente ergibt sich im Mittel die Atomwärme

zu 6.3, mit den Extremen 6.76 für Natrium und 5.70 für Schwefel; Phosphor und Silicium haben beträchtlich kleinere Atomwärmen, nämlich 5.39 und 5.04, krystallisirtes Bor dagegen nur 2.67 und krystallisirter Kohlenstoff sogar nur 1.76. Bor und Kohlenstoff stehen also hiernach weit ausserhalb der Gültigkeitssphäre des Dulong-Petit'schen Gesetzes.

Diese merkwürdige Ausnahmestellung des Kohlenstoffs bewog Hrn. Regnault, die specifische Wärme der verschiedenen allotropen Modificationen des Kohlenstoffs in umfassender Weise zu bestimmen. In seiner zweiten Abhandlung über specifische Wärme (1841) zeigte er, dass die verschiedenen allotropen Modificationen des Kohlenstoffs ganz verschiedene specifische Wärmen besitzen, und dass keine dieser specifischen Wärmen das Dulong-Petit'sche Gesetz erfüllt. Es ergab sich nämlich die specifische Wärme für

Thierische Kohle zu . .	0.2608
Holzkohle	0.2415
Cokes	0.2017
Gaskohle	0.2036
Natürl. Graphit	0.2019
Hochofengraphit.	0.1970
Diamant	0.1469.

Eine zweite 1862 ausgeführte Versuchsreihe lieferte die Werthe

0.1987	} für 3 verschiedene Stücke Canadischen Graphits
0.2020	
0.1911	
0.1988	für sibirischen Graphit
0.2000	für reine Gaskohle.

Fast gleichzeitig mit Hrn. Regnault untersuchten die HH. De la Rive und Marcet die specifische Wärme des Kohlenstoffs nach der Methode der Erkaltung. Sie fanden für Kohle aus Terpentinöl 0.1801, für reine Zuckerkohle 0.140 bis 0.159 und für Diamant 0.119 als Werthe der specifischen Wärme. Diese Werthe sind aber zu gross, aus zwei Gründen: erstens wurde die specifische Wärme des Kupfers, die zur Vergleichung diente, um 4 pCt. zu hoch angesetzt, und zweitens liefert die Erkaltungsmethode für alle Substanzen, welche nicht sehr gute Wärmeleiter sind, immer zu grosse Werthe. Der Unterschied zwischen den Resultaten des Hrn. Regnault und der HH. De la Rive und Marcet wird also ganz ausserordentlich gross, so gross, dass er unmöglich aus den verschiedenen zur Bestimmung angewandten Methoden, aus Beobachtungsfehlern, aus unreiner Substanz u. s. w. erklärt werden kann.

In seiner umfassenden Untersuchung über die specifische Wärme fester Körper (1865) unterwarf Hr. Kopp die specifische Wärme des Kohlenstoffs einer neuen Bestimmung. Mittelst der von ihm etwas modificirten Mischungsmethode erhielt Hr. Kopp für die specifische

Wärme der Gaskohle 0.185
des natürlichen Graphits 0.174
des Hochofengraphits 0.165,

also Werthe, die um 9 pCt. bis 16 pCt. kleiner sind als die von Hrn. Regnault gefundenen. Diese bedeutend kleineren Werthe bestimmen Hrn. Kopp zu der Annahme, dass der Kohlenstoff in allen seinen Modificationen nur ein und dieselbe specifische Wärme, die des Diamanten 0.1469, besitze und dass der Kohlenstoff folglich eine unbestreitbare Ausnahme in Bezug auf das Dulong-Petit'sche Gesetz mache; in den von ihm für Gaskohle und Graphit gefundenen, etwas grösseren Zahlen als 0.1469 sieht er den Einfluss verdichteter Gase und Dämpfe und die noch grösseren Regnault'schen Zahlen erklärt er durch die Benetzungswärme, die auftritt, wenn die erwärmte poröse Substanz in das Wasser des Calorimeters gesenkt wird.

Um diese letztere Annahme des Hrn. Kopp zu prüfen, unternahmen die HH. Wüllner und Bettendorf in der Arbeit: „Einige Versuche über die specifische Wärme allotroper Modificationen“ neuerdings (1868) eine neue sorgfältige Bestimmung der specifischen Wärme des Kohlenstoffs. Ihr Verfahren war im Wesentlichen das des Hrn. Kopp, nur wurde dasselbe exacter ausgeführt und schloss jede Benetzungswärme aus. Es ergab sich die specifische Wärme

für Gaskohle 0.2040
für natürl. Graphit . . 0.1955
für Hochofengraphit . 0.1961
für Diamant 0.1483.

Dieses sind aber Werthe, die mit denen des Hrn. Regnault fast genau übereinstimmen. Die HH. Wüllner und Bettendorf schliessen daher, „dass in der That den verschiedenen Formen des Kohlenstoffs wesentlich verschiedene specifische Wärmen zukommen, und dass nicht, wie Hr. Kopp annimmt, die Benetzungswärme der porösen Formen des Kohlenstoffs die specifische Wärme derselben zu gross erscheinen lasse.“

In die Berechnung der obigen Werthe ist aber durch folgenden Umstand ein kleiner Fehler eingeflossen. Die zu untersuchende Substanz (1—5 Gramm) wurde in einem Gläschen mit Wasser (1—5 Gramm) zusammen bis auf circa 70° erwärmt und im Calorimeter bis auf etwa 20° abgekühlt. Bei der Berechnung der specifischen Wärme wurde nun angenommen, dass die specifische Wärme dieses Wassers constant und zwar gleich 1 sei; die mittlere specifische Wärme des Wassers

V/1/20

zwischen 20° und 70° ist aber 1.004. Diese scheinbar kleine Aenderung bewirkt, dass die für Gaskohle und Graphit gefundenen Werthe um $1\frac{1}{2}$ bis 2 pCt. vermindert werden müssen*). Wie gross diese Correction für den Diamant ist, lässt sich aus den in der genannten Abhandlung für den Diamant gegebenen Daten nicht berechnen, da dieselben mit zahlreichen Druckfehlern behaftet zu sein scheinen. Höchst wahrscheinlich ist aber diese Correction von derselben Ordnung. — Damit fällt aber die oben erwähnte gute Uebereinstimmung zwischen den von den HH. Wüllner und Bettendorf und Hrn. Regnault gefundenen Werthen.

Um eine leichtere Uebersicht zu bieten, sind in folgender Tabelle die Ergebnisse der eben besprochenen vier Versuchsreihen zusammengestellt worden.

Beobachter.	Holz- kohle.	Gas- kohle.	Nat. Graphit.	Hochofen- graphit.	Diamant.	Temperatur- Intervall.
Regnault . . .	0.2415	0.2036	0.2019	0.1970	0.1469	8° bis 98°
De la Rive } u. Marcet }	0.2009	—	—	—	0.1146	8° bis 14°
Kopp	—	0.185	0.174	0.165	—	22° bis 52°
Wüllner u. } Bettendorf }	—	0.2006	0.1919	0.1921	0.1452	22° bis 70°

Vorstehende Tabelle zeigt, dass sämtliche 4 Versuchsreihen darin übereinstimmen, dass der Kohlenstoff in seinen verschiedenen allotropen Modificationen ganz verschiedene specifische Wärmen besitzt und dass keine dieser specifischen Wärmen das Dulong-Petit'sche Gesetz zu erfüllen vermag, dass aber die von den verschiedenen Beobachtern für dieselbe Modification gefundenen Werthe der specifischen Wärme weit aus einander gehen. Die Abweichungen sind so gross und so allgemein, dass sie weder durch die verschiedenen Beobachtungsmethoden, noch durch unreine Substanz erklärt werden können. Da jedoch in diesen 4 Versuchsreihen die specifische Wärme des Kohlenstoffs innerhalb ganz verschiedener Temperatur-Intervalle untersucht wurde (wie die letzte Verticalspalte der obigen Tabelle zeigt) und da für jede der oben stehenden Modificationen des Kohlenstoffs die gefundenen Werthe der specifischen Wärme mit der oberen Grenze des angewandten Temperatur-Intervalls in ganz regelmässiger Weise steigen und fallen, schien es mir höchst wahrscheinlich, dass die totale Nichtübereinstimmung der bisher erlangten Resultate

*) Dagegen um circa 15 pCt., wenn der von Jamin und Amaury (1871) für die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 20° und 70° gefundene Werth 1.052 der Berechnung zu Grunde gelegt wird.

darin ihre Ursache haben könnte, dass die specifische Wärme des Kohlenstoffs, in allen seinen allotropen Modificationen, mit der Temperatur in erheblichem Maasse variire.

Eine nähere Untersuchung hat nun in der That diese Vermuthung vollkommen bestätigt: Die specifische Wärme des Kohlenstoffs nimmt mit der Temperatur zu, und zwar so bedeutend, wie bei keiner andern Substanz; es verdreifacht sich die specifische Wärme des Diamants, wenn die Temperatur von 0° auf 200° steigt!

Als Apparat für die Untersuchung wurde das von Hrn. Prof. Bunsen erfundene Eis calorimeter angewendet. Um sicher zu sein, reine Substanz zu haben und um jede Gasverdichtung und Benetzungswärme auszuschliessen, unterwarf ich zunächst den Diamant einer eingehenden Untersuchung. Hr. Geh.-Rath G. Rose hatte die Güte, mir die zwei grössten und reinsten Diamanten (mit dem Gewichte von 447 und 634 Milligramm) der hiesigen Mineraliensammlung zu leihen. In einer Voruntersuchung wurden zunächst beide Diamanten gesondert auf ihre mittlere specifische Wärme zwischen 0° und 100° untersucht; für den grösseren ergab sich aus 3 Versuchen:

0.1431
0.1439
0.1432
im Mittel: 0.1434

für den kleineren aus 3 Versuchen:

0.1436
0.1439
0.1441
im Mittel: 0.1439.

Die kleine Differenz in diesen beiden Mittelwerthen gestattete, bei allen folgenden Untersuchungen beide Diamanten zusammen anzuwenden, so dass mit einer Masse von 1081 Milligramm operirt werden konnte. Die Diamanten wurden auf t^0 erwärmt, im Eis calorimeter auf 0° abgekühlt und aus dem Betrage der im Calorimeter abgegebenen Wärme Q , dem Gewicht der Substanz G und dem Temperatur-Intervall $t - 0 = t$ nach

$$Q = G \cdot t \cdot c_{0-t}$$

die mittlere specifische Wärme c_{0-t} zwischen 0° und t^0 berechnet.

Für 12 verschiedene Temperaturen, welche in dem Intervall 0° bis 200° fast gleichmässig vertheilt waren, wurden 33 Bestimmungen ausgeführt. Diese 33 Bestimmungen ergaben die Abhängigkeit der

mittleren specifischen Wärme c_{0-t} zwischen 0° und t° von der Temperatur t in folgender, schwach parabolischer Form:

$$c_{0-t} = 0.0947 + 0.000497t - 0.0000012t^2 \dots \dots (I)$$

Bei einer so starken Veränderlichkeit mit der Temperatur hat die mittlere specifische Wärme nur eine formelle, höchst selten verwerthbare Bedeutung. Es muss in einem solchen Falle aus der mittleren die wirkliche specifische Wärme für die Temperatur t abgeleitet werden, d. h. diejenige Wärmemenge, welche die Gewichtseinheit bei t° braucht, um ihre Temperatur um 1° zu erhöhen. Diese wirkliche specifische Wärme, γ_t , lässt sich aus c_{0-t} in folgender Weise ableiten:

$$t \cdot c_{0-t} = \int_0^t \gamma_t \cdot dt.$$

Es ergibt sich:

$$\gamma_t = 0.0947 + 0.000994t - 0.0000036t^2 \dots \dots (II)$$

Hiernach ist z. B. für 0°	$\gamma = 0.0947$
50°	$\gamma = 0.1435$
100°	$\gamma = 0.1905$
150°	$\gamma = 0.2357$
200°	$\gamma = 0.2791.$

Schneemangel verhinderte mich, die übrigen allotropen Modificationen des Kohlenstoffs in gleich umfassender Weise zu untersuchen. Nur mit einem Stück sehr reinen natürlichen Graphits von 951 Milligramm habe ich mit dem Reste meines Schneevorraths noch 2 Bestimmungen ausgeführt. Der Graphit wurde auf 34° erwärmt und ergab

$$c_{0-34} = 0.1439,$$

bis auf 100° erwärmt lieferte er

$$c_{0-100} = 0.1967.$$

Aus diesen beiden Bestimmungen würde folgen:

$$\text{und } \left. \begin{array}{l} c_{0-t} = 0.1167 + 0.0008t \\ \gamma_t = 0.1167 + 0.0016t \end{array} \right\}$$

Wenn auch die Constanten dieser Gleichungen nicht äusserst genau sein mögen, so ergibt sich doch aus diesen zwei Versuchen in ganz evidenter Weise, dass auch die specifische Wärme des Graphits mit steigender Temperatur bedeutend zunimmt. Die bisher für den Graphit gefundenen, von einander so weit abweichenden Zahlen werden dadurch in fast vollkommene Uebereinstimmung gebracht.

Berücksichtigt man endlich, dass für Holzkohle die HH, De la Rive und Marcet $c_{30-140} = 0.2009$ fanden, Hr. Regnault

dagegen $c_{800} - c_{300} = 0.2415$ erhielt, so erscheint es kaum zweifelhaft, dass auch die porösen Formen des Kohlenstoffs in Bezug auf specifische Wärme dasselbe Verhalten zeigen, wie Graphit und Diamant.

Diese grosse Veränderlichkeit der specifischen Wärme des Kohlenstoffs mit der Temperatur macht nun das bisher beobachtete anomale Verhalten des Kohlenstoffs gegenüber dem Dulong-Petit'schen Gesetze vollkommen erklärlich. Dürfte man annehmen, dass die Gültigkeit der Relation (II) sich noch bis 500° erstreckte (was natürlich höchst wahrscheinlich nicht streng der Fall ist), so würde die specifische Wärme des Diamants bei circa 525° den Werth 0.52 , d. h. den Werth $\frac{6.3}{12}$ haben, welchen das Dulong-Petit'sche Gesetz fordert. Dieses Verhalten des Kohlenstoffs hätte man aber bei der äusserst hoch liegenden, bis jetzt noch nicht erreichten Schmelztemperatur des Kohlenstoffs auf Grund der an andern Substanzen gemachten Erfahrungen längst nach Analogie erschliessen können.

Man könnte das Ergebniss dieser Untersuchung für eine neue glänzende Bestätigung der Allgemeingültigkeit des Dulong-Petit'schen Gesetzes halten; besser aber dürfte es sein, das Gefundene als ein starkes Argument gegen die Gültigkeit dieses Gesetzes zu betrachten. Denn dieses Gesetz verliert jeden physikalischen und chemischen Werth, sobald seine Gültigkeit wesentlich von der Temperatur abhängig ist.

Da die gefundene grosse Veränderlichkeit der spec. Wärme des Kohlenstoffs in ausgezeichneter Weise gestattet, mehrere in der mechanischen Wärmetheorie höchst wichtige Fragen in Bezug auf wahre Wärmecapacität und innere Arbeit einer näheren Untersuchung zu unterziehen (wofür das oben gegebene Beobachtungsmaterial nicht ganz ausreicht), so werde ich, sobald die meteorologischen Zustände die Anwendung des Eis calorimeters wieder möglich machen, weitere Untersuchungen vornehmen, vor Allem das Verhalten der specifischen Wärme des Diamants bei Temperaturen zwischen -100° und 0° zu ermitteln suchen.

Berlin, Laborat. des Hrn. Geh.-Rath Helmholtz,
31. März 1872.

84. C. Rammelsberg: Ueber das Verhalten der Bleikammerkrystalle gegen Wasser.

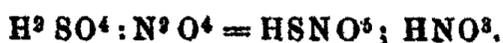
(Vorgetr. vom Verf.)

Die eigenthümliche Verbindung, welche man mit dem Namen „Bleikammerkrystalle“ bezeichnet, bildet sich auf verschiedene Weise:

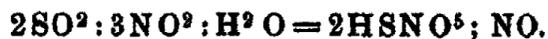
1) Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf salpetrige Säure. In diesem Fall entstehen ausserdem Salpetersäure und Stickstoffoxyd, zufolge der Wirkung von Wasser auf überschüssige salpetrige Säure:



2) Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Stickstoffdioxyd (sog. Untersalpetersäure). Hierbei entsteht nur noch Salpetersäure:



3) Durch Einwirkung von schwefliger Säure auf überschüssiges Stickstoffdioxyd bei Gegenwart von wenig Wasser. Hierbei wird Stickstoffoxyd frei:



Die letzte Weise ist bekanntlich diejenige, auf welche sich die Verbindung bei dem Prozess der Schwefelsäurefabrikation erzeugt, für welchen sie seit langer Zeit grosse Bedeutung erlangt hat.

Clément und Desormes, welche sie 1805 zuerst beobachteten, hielten sie für eine Verbindung von Schwefelsäure und Stickstoffoxyd, und später hat auch A. Rose dieselbe Ansicht vertreten. Thomson glaubte, es sei schweflige Säure und Salpetersäure; Gaultier de Claubry, Henry u. A. nahmen darin neben Schwefelsäure salpetrige Säure an; Weltzien endlich behauptete, es sei eine Verbindung von Schwefelsäure und von Stickstoffdioxyd. Man sieht also, dass fast alle Oxyde des Stickstoffs hier vertreten sind.

Die älteren Analysen der Bleikammerkrystalle konnten über ihre Natur keinen sicheren Aufschluss geben, weil theils die Unterscheidung von $\text{N}^2 \text{O}^3$ und $\text{N}^2 \text{O}^4$ erst seit Dulong's und Péligot's Arbeiten scharf durchgeführt ist, theils die älteren Methoden der Analyse unzureichend waren.

Nachdem De la Provostaye gezeigt hatte, dass schweflige Säure und Stickstoffdioxyd in wasserfreiem Zustande unter stärkerem Druck die feste Verbindung $\text{S}^2 \text{N}^2 \text{O}^9$ und salpetrige Säure bilden, ein Vorgang, der nach neueren Erfahrungen ebenso leicht erfolgt, wenn beide Körper gasförmig ein erhitztes Rohr durchströmen, wies R. Weber vor 10 Jahren die wahre Zusammensetzung der Bleikammerkrystalle

nach,^{*)} indem er zeigte, dass sie gleichsam ein Hydrat jener Verbindung sind:



Weber hat alle Bestandtheile der Verbindung bestimmt, insbesondere hat er festgestellt, dass sie salpetrige Säure $\text{N}^2 \text{O}^3$ enthält, nicht aber Stickstoffoxyd oder Stickstoffdioxyd.

Freilich stehen diesen Versuchen andere von Weltzien^{**)} gegenüber, welche ein anderes Verhältniss der Elemente zeigen, und ihren Urheber zu der Behauptung veranlassten, die Verbindung enthalte Stickstoffdioxyd.

Es mögen hier die Resultate beider Untersucher nebeneinandergestellt folgen:

Weber.

HSNO^5			
Berechnet.			Gefunden.
H = 1 =	0,78		1,05 — 1,16
S = 32	25,20		25,56 — 26,04
N = 14	11,02		10,0 — 10,3
5O = 80	63,00		
	127	100.	
oder:			
$\text{H}^2 \text{O}$ 18 =	7,1		9,5 — 10,5
2SO^3 160	63,0		63,9 — 65,1
2NO 60	23,6		
O 16	6,3		5,8 — 6,3
	254	100.	

Weltzien.

a) Aus Schwefelsäure und Stickstoffdioxyd.

$\text{H}^4 \text{S}^3 \text{N}^2 \text{O}^{15}$			
Berechnet.			Gefunden.
4H = 4 =	1,09		1,24 — 1,46
3S = 96	26,09		25,49 — 25,62
2N = 28	7,61		7,40 — 7,48
15O = 240	65,21		
	368	100.	
oder:			
$2\text{H}^2 \text{O}$ = 36 =	9,78		11,17 — 13,14
3SO^3 240	65,22		63,72 — 64,05
2NO 60	16,30		
2O 32	8,70		
	368	100.	

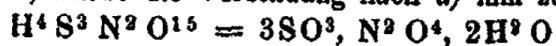
^{*)} Berichte d. Berl. Akad. d. Wiss. 1862, 121.

^{**)} Ann. Chem. Pharm. 115, 218.

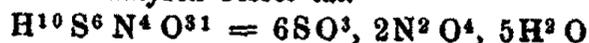
b) Aus Schwefelsäure und salpetriger Säure (nach Fritzsche dargestellt):

Gefunden.	
S	26,42 — 26,92 = SO ³ 66,05 — 67,3
N	9,98 — 10,55

Während Weltzien der nach b) dargestellten und unvollständig analysirten Verbindung die Formel HSNO⁵, d. h. die von Weber gefundene giebt, würde die Verbindung nach a) ihm zufolge



sein, wiewohl die Analysen besser mit

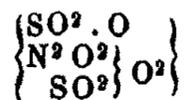


stimmen.

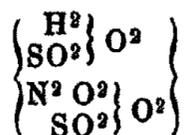
10H = 10	=	1,32 = H ² O	11,93
6S = 191	=	25,46 = SO ³	63,66
4N = 56		N ² O ⁴	24,41
31O = 496			<u>100.</u>
		<u>754</u>	

Man könnte vermuthen, die von Weltzien dargestellte Substanz a sei eine andere wie die von Weber, allein einmal hat Letzterer sie auf dieselbe Art erhalten, und dann hat sich, wie weiterhin nachzuweisen sein wird, bei den verschiedenen Bereitungsweisen immer nur eine und dieselbe Art von Bleikammerkrystallen ergeben, und zwar von der von Weber gefundenen Zusammensetzung. Es ist daraus zu schliessen, dass bei Weltzien die Stickstoffbestimmung unrichtig, viel zu niedrig, ausgefallen sein muss, wie auch seinen Versuchen der Vorwurf zu machen ist, dass die Sauerstoffbestimmung fehlt.*)

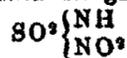
Es ist meine Absicht nicht, hier auf die Constitution der Bleikammerkrystalle und der wasserstofffreien Verbindung von De la Provostaye einzugehen, es mag blos bemerkt werden, dass sich letztere als



betrachten lässt, die Bleikammerkrystalle aber als



*) In dem Lehrbuche von Roscoe (deutsche Bearbeitung v. Schorlemmer, S. 104) wird den Bleikammerkrystallen die ganz irrthümliche Formel



bvigelegt, welche 22 pCt. Stickstoff voraussetzt.

angesehen werden können. Ich möchte nur das Verhalten der letzteren gegen Wasser zur Sprache bringen, weil die vorhandenen Angaben in diesem Punkte offenbar mangelhaft sind.

A. Rose,^{*)} welcher durch Einleiten von Stickstoffoxyd in Schwefelsäure (bei Ausschluss der Luft) eine Absorption von jenem und zuletzt die Bildung eines festen weissen Körpers beobachtete, fand, dass dieser ebenso, wie der aus Schwefelsäureanhydrid und Stickstoffoxyd dargestellte (H. Rose's schwefelsaures Stickstoffoxyd) und wie die Bleikammerkrystalle beim Auflösen in Wasser Stickstoffoxyd entwickelt, dass aber die Auflösung aller dieser Substanzen keine Salpetersäure enthält, weshalb er sie für Verbindungen von Schwefelsäure mit Stickstoffoxyd erklärte. Die Prüfung auf Salpetersäure bestand darin, dass die kurze Zeit gekochte Auflösung mit Schwefelsäure und Eisenvitriol keine Färbung hervorbrachte. Sie hatte dann auch die Eigenschaft verloren, übermangansaures Kali zu entfärben, was A. Rose als ein Zeichen betrachtete, dass das aufgelöste Stickstoffoxyd vollständig ausgetrieben war.

Diese Angaben sind in mehr als einer Hinsicht auffällig. Zunächst die Absorption des Stickstoffoxyds durch Schwefelsäure. Auch O. Henry und Plisson haben diese Thatsache behauptet, während Berzelius und Gay-Lussac ganz im Gegentheil jede Wirkung beider Körper in Abrede stellen. Auch ich habe zu verschiedenen Zeiten reines Stickstoffoxydgas durch Schwefelsäure geleitet, aber niemals eine Absorption wahrnehmen können.

Was dann die aus Schwefelsäureanhydrid und Stickstoffoxyd entstehende feste Verbindung betrifft, so hat bekanntlich Brüning^{**)} bewiesen, dass sie unter gleichzeitigem Freiwerden von schwefliger Säure entsteht, und mit der von De la Provostaye identisch, d. h. $S^2 N^2 O^9$, oder gleichsam $\left. \begin{matrix} 2SO^3 \\ N^2 O_3 \end{matrix} \right\}$ ist. H. Rose selbst sagt aber^{***)}, dass die wässerige Auflösung der Substanz Salpetersäure enthalte.

Die Angaben der Chemiker über die Menge des Stickstoffoxyds, welche die Bleikammerkrystalle bei ihrer Zersetzung durch Wasser entwickeln, sind sehr abweichend.

Nach Thomson wären es 12 Prozent, nach Henry nur 5,27 Prozent. Jener behauptet, die Auflösung enthalte keine, Dieser, sie enthalte 9,3 pCt. Salpetersäure.

Auf meine Veranlassung hat Hr. Dr. Philipp eine Reihe von Versuchen in dieser Hinsicht angestellt. Es wurden 4,8 — 5,0 —

^{*)} Pogg. Ann. 50, 161.

^{**)} Ann. Chem. Ph. 98, 377.

^{***)} Pogg. Ann. 47, 605.

5,4 — 5,5 pCt. Stickstoffoxyd erhalten. Nimmt man 5,5 an, so entspricht dies 2,57 pCt. Stickstoff, und da die Krystalle selbst 11,02 desselben enthalten, so würden 23,3 pCt. des gesammten Stickstoffgehalts in Form von Stickstoffoxyd entwickelt.*)

Hierbei ist auf diejenige Menge Stickstoffoxyd keine Rücksicht genommen, welche im Wasser aufgelöst bleibt. Dieselbe ist sehr gering, wie schon die älteren Angaben über die Löslichkeit des Gases vermuthen lassen, insofern 100 C. C. Wasser nach H. Duvy 10, nach Henry 5, nach Dalton 4 C. C. Stickstoffoxyd auflösen.

Weber behauptet, dass reines Stickstoffoxydgas das Jodkalium nicht zersetze. Bei meinen Versuchen wurde das Gas in einem Apparat entwickelt, durch welchen ein Strom von Wasserstoffgas längere Zeit geleitet war, und es wurde dann durch Waschflaschen geführt, bevor es in das zur Prüfung bestimmte Wasser trat. Die wässrige Lösung färbt sich durch Jodkalium nur gelblich, kaum vergleichbar der Wirkung von salpetriger Säure, und sicherlich rührt diese Reaction von dem nicht zu vermeidenden Einfluss des Sauerstoffs her.

Man kann daher wohl sagen, dass die Bleikammerkrystalle beim Auflösen in Wasser $\frac{1}{4}$ ihres Stickstoffs als Stickstoffoxyd verlieren.

Schon hierdurch werden alle früheren Behauptungen widerlegt, wonach in dieser Auflösung keine Salpetersäure enthalten sein soll. Allein, es ist ebenso unrichtig zu behaupten, dass der Rest des Stickstoffs bloß in Form von Salpetersäure vorhanden sei. Im Gegentheil, die Auflösung der Bleikammerkrystalle enthält neben dieser eine bedeutende Menge von salpetriger Säure.

Man glaubt häufig, salpetrige Säure habe in Wasser keinen Bestand, allein dem ist nicht so. Weber hat gefunden**), dass Péligot's Behauptung, Stickstoffdioxid zersetze sich mit Wasser gänzlich in Stickstoffoxyd und Salpetersäure, unrichtig ist, und dass hierbei, selbst wenn das Wasser 40° hat, salpetrige Säure aufgelöst wird, welche sich sogar in der bis zum Kochen erhitzten Flüssigkeit noch nachweisen lässt.

Sättigt man die wässrige Auflösung der Bleikammerkrystalle, nachdem sie durch Erwärmen vom Stickstoffoxyd befreit ist, mit kohlen-saurem Baryt, filtrirt und dampft sie ab, so erhält man ein Gemenge von salpetersaurem und salpetrigsaurem Baryt, welches gegen Schwefelsäure, gegen Jodkalium oder übermangansaures Kali, gegen Schwefelwasserstoff und chromsaures Kali sich so verhält, wie salpetrigsaure Salze.

*) Es ist die Angabe (diese Ber. V, S. 285), dass die Bleikammerkrystalle durch Wasser (bei Gegenwart von Luft) bloß salpetrige Säure entwickeln, nicht korrekt.

**) Pogg. Ann. 127, 543.

Es wurden 4,02 Bleikammerkrystalle in dieser Art behandelt, und dabei auch der schwefelsaure Baryt = 7,563 bestimmt, was $2,6 \text{ SO}^3 = 64,67 \text{ pCt. der Krystalle} = 25,83 \text{ pCt. S}$ ausmacht (berechnet 25,2). Die Auflösung hinterliess 3,098 scharf getrockneter Barytsalze, aus welchen $3,07 \text{ Ba SO}^4 = \text{Ba } 1,805 = 58,3 \text{ pCt. der Salze}$ erhalten wurden.

Da $\text{Ba N}^2 \text{ O}^6 = 52,5$ und $\text{Ba N}^2 \text{ O}^4 = 59,8 \text{ pCt. Ba}$ sind, so lässt sich leicht berechnen, dass 100 Th. der Salze aus 20 Nitrat und 80 Nitrit bestanden.

Hiernach haben 100 Th. Bleikammerkrystalle

$$\begin{array}{r} 6,38 \text{ N}^2 \text{ O}^5 = \text{N } 1,65 \\ 20,47 \text{ N}^2 \text{ O}^3 = \text{ " } 7,54 \\ \hline 9,19 \end{array}$$

gegeben.

Fügt man dazu 2,57 Stickstoff, welche in Form von NO frei werden, so ist die Gesamtmenge des Stickstoffs = 11,76 pCt., d. h. 0,74 pCt. grösser als die Rechnung fordert.

Man sieht, dass diese sehr indirekte Stickstoffbestimmung nicht schlechter ist als die direkte, welche in Weber's Versuchen im besten Falle 0,72 pCt. zu wenig gegeben hat. Ich habe sie dadurch zu vereinfachen versucht, dass ich die wässerige Auflösung der Krystalle mit Barymsuperoxyd übersättigte und erhitze.

Durch die Barytbestimmung ergaben sich 27,53 pCt. $\text{N}^2 \text{ O}^5 = 7,14 \text{ N}$, was mit den 2,57 = 9,71 ist, etwas zu wenig, weil ein Theil der salpetrigen Säure durch Ba O^2 nicht oxydirt sein mag.

Um zu erfahren, wie sich das Verhältniss der beiden Säuren in höherer Temperatur gestalten würde, unterwarf ich die Auflösung von 7,8 Bleikammerkrystallen der Destillation und leitete die Dämpfe in Wasser. Die Destillation wurde bis zur Hälfte der Auflösung fortgesetzt. Aus dem Destillat liessen sich 0,674 Barytsalze = 0,611 Ba SO^4 , aus dem Rückstand 4,475 von jenen = 4,095 Ba SO^4 gewinnen. Der Gehalt an Ba macht also in den Salzen des Destillats 53,3, in denen des Rückstandes 53,8 aus, und hieraus berechnet sich, dass jene 88 pCt. Nitrat und 12 pCt. Nitrit, diese 82 Nitrat und 18 Nitrit enthielten.

Dieser Versuch mag nur zum Beweise dienen, dass die Auflösung der Bleikammerkrystalle so viel salpetrige Säure enthält, dass selbst nach längerem Kochen ein Theil derselben nicht verflüchtigt ist.

Wenn nun auf Grund des oben mitgetheilten Versuchs der Stickstoff der Bleikammerkrystalle bei ihrer Zersetzung durch Wasser

$$\begin{array}{r} \text{zu } 2,57 = 22 \text{ pCt. als Stickstoffoxyd} \\ 1,65 = 14 \text{ " " Salpetersäure} \\ 7,54 = 64 \text{ " " salpetrige Säure} \end{array}$$

erscheint, und man erwägt, dass Salpetersäure und Stickstoffoxyd aus der Wirkung von einem Theil der salpetrigen Säure auf Wasser hervorgehen, also in dem Verhältniss $\text{HNO}^3 : 2\text{NO}$ stehen müssen, so wird es wahrscheinlich, dass $\frac{1}{2}$, also über die Hälfte der salpetrigen Säure als HNO^2 aufgelöst bleibt, und dass die Stickstoffmengen, welche zur Bildung von 4NO , N^2O^5 und $5\text{N}^2\text{O}^3$ gehören, sich auf die 11 pCt. der Bleikammerkrystalle folgendermassen vertheilen:

$$\begin{aligned} \frac{1}{4} &= 2,75 \text{ zu Stickstoffoxyd} \\ \frac{1}{3} &= 1,37 \text{ „ Salpetersäure} \\ \frac{1}{6} &= 6,88 \text{ „ salpetriger Säure.} \end{aligned}$$

Zersetzt man die Bleikammerkrystalle durch eine Auflösung von Jodkalium, so liefern sie nach einem Mittel von vier Versuchen des Hrn. Dr. Philipp 19 pCt. Stickstoffoxyd, also fast drei und halbmal soviel als mit Wasser. In diesem Fall werden 8,84 Stickstoff, d. h. 80 pCt. der gesammten Stickstoffmenge in Form dieses Gases frei. In der That machen $\frac{7}{8}$ des Stickstoffs 9,6 pCt. in den Krystallen aus.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass nach De la Provostaye auch die wasserstofffreie Verbindung $\text{S}^2\text{N}^2\text{O}^9$ mit Wasser nur 6,17 pCt. Stickstoffoxyd = 3,13 Stickstoff entwickelt. Da sie 11,86 pCt. desselben enthält, so machen jene 26,4 pCt. der gesammten Stickstoffmenge aus, ziemlich übereinstimmend mit den Bleikammerkrystallen.

85. H. Schwanert: Ueber Bestimmung der Harnsäure.

Eingegangen am 26. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Bei Bestimmungen von Harnsäure sowohl im Harn einer an lienaler Leukämie leidenden Frau, als im Harn Gesunder hat E. Salkowski*) gefunden, dass Harnsäure aus Harn durch Salzsäure nicht vollständig gefällt werde, dass der gelöst bleibende Theil derselben jedoch aus dem hinterher mit Ammoniak übersättigten, und darauf filtrirten Harn mit Silberlösung gefällt, aus dem in Wasser vertheilten Niederschlag durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff in Lösung gebracht, und aus dieser Lösung durch Salzsäure gefällt werden könne. Nach Salkowski muss bei genauen Harnsäurebestimmungen im Harn stets der mit Salzsäure direct aus Harn gefällten Harnsäure diese hinterher durch Silberlösung gefällte hinzu gerechnet werden; nach ihm sollen alle bisher ausgeführten Harnsäurebestimmungen wenig genau sein, da sie nur die aus Harn mit Salzsäure gefällte, nicht auch die gelöst bleibende Harnsäure berücksichtigen.

*) Virchow's Archiv, 52, 60.

Ich habe wiederholt Harnsäure bestimmt im Harn von verschiedenen Gesunden, auch im Harn eines im hiesigen Krankenhause befindlichen Leukämikers, und gefunden, dass allerdings die aus Harn durch Salzsäure nicht ausgefällt werdende Harnsäure hinterher nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak durch Silberlösung gefällt wird. Allein die ungleiche Zersetzung, welche der Silber-Niederschlag gleich nach seiner Entstehung und namentlich bei seinem Waschen mit Wasser erleidet, verursacht stets einen nicht zu berechnenden Verlust an Harnsäure; dadurch wird eine solche Harnsäurebestimmung ungenauer, als wenn aus dem Harn nur mit Salzsäure die Harnsäure gefällt, und dieser der durch die Löslichkeit der Harnsäure in salzsäuerhaltigem Harn bedingte, nach der Flüssigkeitsmenge leicht zu berechnende Harnsäureverlust hinzu gerechnet wird.

Veit und Zabelin^{*)} haben bereits festgestellt, dass die Menge der aus Lösungen von harnsaurem Natrium durch Salzsäure nicht gefällt werdenden Harnsäure unter gleichen Verhältnissen bei gleichen Flüssigkeitsmengen immer gleich groß ist. Zabelin hat nachgewiesen, dass in 100 C. C. von salzsäurehaltigem Harn und dem zum Waschen der ausgefallten Harnsäure verbrauchten Waschwasser durchschnittlich 0,0045 Grm. Harnsäure gelöst bleiben, dass man zur Ermittlung des richtigen Harnsäuregehalts im Harn der mit Salzsäure daraus gefällten Harnsäure für je 100 C. C. Flüssigkeit 0,0048 Grm. zurechnen müsse.

Das stimmt mit den Resultaten meiner Untersuchungen fast genau überein: durchschnittlich blieben in Lösungen von harnsaurem Natrium (= 0,05 Proc. Harnsäure) nach Zusatz von 10 Proc. Salzsäure für 100 C. C. Flüssigkeit 0,0048 Grm. Harnsäure gelöst.

Ich habe Harnsäure wiederholt in gesundem und leukämischen Harn bestimmt, die durch Salzsäure nicht gefällte Harnsäure ganz nach Salkowski's Angaben mit Silberlösung gefällt und aus dem Niederschlage wieder dargestellt, dann aber stets ihre Menge mit derjenigen verglichen, welche in der angewandten und verbrauchten Flüssigkeitsmenge gelöst geblieben war und sich für 100 C. C. zu 0,0048 Grm. berechnet. Dabei zeigte sich, dass die Menge der aus Harn durch Salzsäure und Silberlösung gefällten Harnsäure fast genau so groß ist, wie die Menge der aus Harn allein durch Salzsäure gefällten Harnsäure, nachdem ihr für je 100 C. C. der vorhandenen und verbrauchten Flüssigkeit noch 0,0048 Gramm zugerechnet worden sind.

Nur mit wenigen Ausnahmen betrug die Menge der mit Silber-salz gefällten Harnsäure etwas weniger, als die der berechneten (etwa 0,001—0,003 Proc.). Das erklärt sich daraus, dass oft in dem Niederschlag, der in dem mit Salzsäure ausgefallten Harn durch

^{*)} Ann. Chem. u. Pharm. Suppl. Bd. II, 313.

Ammoniak erzeugt wird, etwas Harnsäure enthalten ist, dann aber auch aus der leichten Zersetzung des sich ausscheidenden harnsauren Silbers, das leicht unter Reduction von Silber auf Kosten der Harnsäure sich schwärzt. Wegen dieser leichten und ungleichen Zersetzung des harnsauren Silbers ist auch eine Bestimmung der Harnsäure durch directe Fällung des mit Ammoniak übersättigten und filtrirten Harns mit Silberlösung nicht ausführbar.

Greifswald, 24. März 1872.

86. P. v. Rakowski: Kurze Mittheilung über Naphtalincarboxylsäureamid.

(Eingegangen am 3. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Bei Darstellung von Naphtoensäure nach der Merz'schen Methode*) aus Naphtalincyan durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge, blieb beim Ausziehen des Rückstandes mit Wasser nicht Naphtalin zurück, wie Merz angiebt; sondern ein in Alkohol schwer löslicher, gelblich weisser Körper, der in weissen Nadeln sublimirte und sich an der Luft röthlich färbte. Da diese Eigenschaften weit entfernt sind von denen des Naphtalins, so sah ich mich veranlasst, diese Substanz der Elementaranalyse zu unterwerfen.

Die Analyse ergab:

- 1) 0,2145 Gr. Substanz gaben:
0,6118 CO₂ = 0,1668 C. 0,103 H₂O = 0,0114 H;
- 2) 0,1919 Gr. Substanz gaben:
0,548 CO₂ = 0,149 C. 0,0882 H₂O = 0,0098 H;
- 3) 0,2475 Gr. Substanz gaben:
18,5 C.C.N und bei 0° und 760^{mm} = 8,16 Proc.

	Berechnet.		Gefunden.		
			I.	II.	III.
C ₁₁	132	— 77.193	77.76	77.56	—
H ₉	9	— 5.263	5.33	5.10	—
N	14	— 8.187	—	—	8.16
O	16	— 9.357			
	171	100.00.			

Die gefundenen Zahlen stimmen demnach für die Formel des Naphtalincarboxylsäureamids: C₁₀H₇CONH₂.

Die Bildung dieser Verbindung aus Naphtalincyan durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge, kann man durch folgende Gleichung versinnlichen:

*) Diese Ber. 1870. S. 709.



Das auf diese Weise erhaltene Naphtoesäureamid stimmt, was die Löslichkeitsverhältnisse betrifft, mit dem von Hofmann*) aus Naphtalincarboxylsäurenitril, durch Lösung in alkoholischer Natronlauge und Fällen mit Wasser erhaltenen überein. Der Schmelzpunkt dagegen differirt wesentlich, indem Hofmann einen Schmelzpunkt von 244° angiebt, während ich denselben, so weit bei dem geringen Material eine Bestimmung derselben möglich war, bei 128° fand. Weitere Eigenschaften des Körpers sind: Schwerlöslichkeit in kochender verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure, und Herauskristallisiren nach dem Erkalten ohne Zersetzung.

Erlangen, Universitäts-Laboratorium, im März 1872.

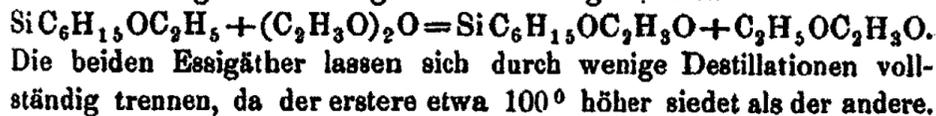
87. A. Ladenburg: Ueber die Silicoheptylreihe.

(Fortsetzung.)

(Eingegangen am 8. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In einer früheren Mittheilung**) habe ich einen Körper beschrieben, den ich Triäthylsilicol nannte und der meinen Angaben zufolge Eigenschaften eines Alkohols besafs. Heute bringe ich weitere Bestätigung für diese Ansicht.

Zunächst will ich die Darstellung des Triäthylsilicolessigäthers angeben, welche mir früher nicht gelungen war. Damals hatte ich sie aus dem Silicol mit Hülfe von Chloracetyl versucht, aber kein constant siedendes Produkt erhalten und zwar, wie ich jetzt glaube, weil die freiwerdende Salzsäure den gebildeten Aether wieder zerlegt. Sehr leicht dagegen lässt sich die erwähnte Verbindung gewinnen, wenn man Triäthylsilicoläthyläther (Silicoheptyläther) mit Acetanhydrid einige Zeit im zugeschmolzenen Rohr auf 280° erhitzt. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:



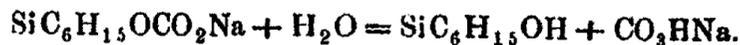
Der Silicoheptylessigäther ist eine bei 168° siedende Flüssigkeit, welche angenehm ätherisch und nur schwach nach Kampher und Essigsäure riecht. Ihre Dampfdichte im Paratoluidindampf wurde zu 164,7 gefunden, während die Formel 174 verlangt. Das spec.

*) Diese Ber. 1868. S. 88.

**) Diese Ber. 1871, 901.

Gewicht bei 0° ist 0,9039. Schon beim Stehen an feuchter Luft wird die Flüssigkeit langsam zersetzt, befeuchtetes Lakmuspapier wird davon nach kurzer Zeit geröthet. Eine vollständige Zersetzung in die Componenten, Silicol und Essigsäure findet aber selbst bei längerem Stehen mit kohlensaurem Natron nicht statt. Um diese Reaction auszuführen, muss man einige Zeit mit Natroncarbonat erwärmen. Das zurückbleibende Oel hat alle Eigenschaften des reinen Triäthylsilicol, während in der wässrigen Lösung das essigsaure Natron leicht nachweisbar ist. Ich will noch hinzufügen, dass diese Reactionen eine ebenso gute Methode zur Darstellung des Silicol abgeben, wie die zuerst benutzte, mit Hilfe von Chloracetyl und wässrigem Ammoniak.

Schon früher hatte ich erwähnt, dass das Silicol eine Natriumverbindung liefert. Diese habe ich jetzt in grössern Mengen dargestellt, indem ich durch Aether von Feuchtigkeit befreites Natrium in mit trockenem Aether verdünntes Silicol brachte. Die Wasserstoffentwicklung ist Anfangs sehr heftig. Bei genügenden Aethermengen bleibt das Alkoholat in Lösung. Wird in diese trockne Kohlensäure eingeleitet, so bildet sich unter lebhafter Erwärmung ein Niederschlag, der von der Mutterlauge getrennt, mit trockenem Aether gewaschen, mehrfach gepresst und dann kurze Zeit über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum stehen gelassen wurde. Die Analyse zeigte, dass die Verbindung der Formel $\text{SiC}_6\text{H}_{15}\text{OCO}_2\text{Na}$, also dem äthylkohlen-sauren Natron entsprechend, zusammengesetzt ist. Dieselbe ist sehr leicht zersetzlich; schon an der Luft und selbst über Schwefelsäure zerfliesst sie, indem sie unter Wasseraufnahme in Silicol und kohlensaures Natron zerfällt:



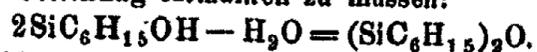
Eine ähnliche Zersetzung tritt beim Erwärmen ein; Siliciumheptyloxyd destillirt ab und kohlensaures Natron bleibt zurück:



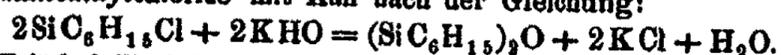
Dies ist die erste Silicium, Kohlenstoff und Natrium enthaltende Verbindung, welche beim Glühen nicht kiesel-saures, sondern kohlensaures Natron als Rückstand liefert. Bei der leichten Zersetzlichkeit der Substanz ist dies Verhalten weniger auffallend, doch wird man sich mit der Idee vertraut machen müssen, dass auch ähnlich zusammengesetzte beständige Körper darstellbar sind, welche dasselbe Verhalten zeigen und für die der früher gebräuchliche Ausdruck „das Silicium befindet sich im Radikal“ recht bezeichnend wäre.

Triäthylsilicol wird von Phosphorsäureanhydrid sehr heftig angegriffen, durch Erwärmen im Wasserbad wird die Reaction zu Ende geführt, dann Wasser zugesetzt, das Oel getrennt, gewaschen, getrocknet und destillirt. Es besitzt den Siedepunkt und die Zusammensetzung des Siliciumheptyloxyds und ist wie dieses in conc. Schwefelsäure

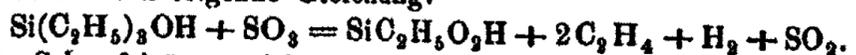
löslich, merkwürdiger Weise hat es nicht den unangenehmen Geruch. Trotzdem glaube ich einstweilen Identität mit der von Friedel und Craft's*) entdeckten Verbindung annehmen und die Reaction durch folgende Gleichung formuliren zu müssen:



Dieselbe geruchlose Verbindung erhält man bei der Zersetzung des Siliciumtriäthylchlorids mit Kali nach der Gleichung:



Triäthylsilicol löst sich in Schwefelsäure und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein Oel ab, welches über 200° siedet und Siliciumheptyloxyd zu sein scheint. Erhitzt man mit rauchender Schwefelsäure, so entsteht eine lebhafte Reaction. Neben schwefliger Säure entweichen mit leuchtender Flamme brennbare Gase. Der Rückstand in Wasser gegossen scheidet einen festen Körper ab, der in warmer Kalilauge löslich ist und aus dieser Lösung durch HCl nicht, wohl aber nach Zusatz von NH₃ beim Eindampfen abgeschieden wird. Die Verbindung ist silicium- und kohlenstoffhaltig und wie die Analyse zeigte Silicopropionsäure. Die Reaction lässt sich daher ausdrücken durch folgende Gleichung:



Die Schwefelsäure wirkt also oxydirend und das Triäthylsilicol verhält sich dabei vollständig wie ein tertiärer Alkohol**). Durch die gewöhnlichen Oxydationsmittel (Chromsäure oder übermangansaures Kali) wird das Silicol nicht verändert.

Brom wirkt in der Kälte nicht auf den Silicoheptylalkohol ein; lässt man aber zu erhitztem Silicol Brom tropfenweis zutreten, so verschwindet die Farbe desselben und HBr entweicht. Das bromhaltige Produkt ist nicht unzerstört destillirbar, es ist gegen Wasser und selbst gegen Kaliumacetat bei 120° beständig; dagegen giebt es sein Halogen beim Erwärmen mit alkoholischem Kali leicht ab. Das aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällte und getrocknete Oel siedet zwischen 150° und 250° und ist daher zur Analyse ungeeignet.

Schliesslich erwähne ich, dass auch der Silicoheptyläther durch Zinkäthyl und Natrium angegriffen wird, dass dabei aber wider Erwarten kein Siliciumäthyl gebildet wird, wenigstens habe ich bis jetzt keinen in H₂SO₄ unlöslichen Körper erhalten. Dagegen entsteht eine weit niedriger siedende Flüssigkeit, über deren Natur ich in einer spätern Sitzung der Gesellschaft berichten werde.

*) Ann. chim. phys. (4) XIX. p. 5.

**) Vergl. Butlerow, diese Ber. 1871, 981.

88. A. Ladenburg: Zur Constitution des Benzols.

(Eingegangen am 8. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Vor etwa 3 Jahren habe ich aus einigen Versuchen von Hübner und Petermann Folgerungen gezogen^{*)}, die mir für die Ansichten über aromatische Verbindungen nicht ohne Wichtigkeit erschienen. Von der Gleichwerthigkeit der H-Atome im Benzol ausgehend, konnte ich zeigen, dass jedem Kohlenstoffatom in der Benzolgruppe 2 H-Atome entsprechen, durch deren gleichartige Vertretung identische Körper entstehen^{**}). Obgleich diese Bemerkungen von verschiedenen Forschern beleuchtet wurden, so ist doch noch nicht darauf hingewiesen worden, dass neuere Thatsachen nicht nur eine Bestätigung jenes Beweises geben, sondern sogar eine Erweiterung jenes Satzes erlauben. Es sind dies Untersuchungen von Carstanjen über die chinonartigen Abkömmlinge des Thymol^{***}). Dort wird nachgewiesen, dass Oxythymochinon aus Thymochinon und aus Diamidothymol identisch sind, woraus unmittelbar folgt, dass jedem Kohlenstoffatom im Benzol zwei Paare von gleichwerthigen H-Atomen entsprechen †).

Dadurch wäre ein positiver Beweis geliefert für den von mir als zweite Kekulé'sche Benzolhypothese bezeichneten Satz. Deshalb komme ich auf das von Kekulé gebrauchte Benzolschema zurück, von dem ich damals schon sagte, dass es diesem Satz nicht genüge. Kekulé gab dies zu, wenn er auch meint, ich legte auf die mögliche Verschiedenheit der Derivate 1.2 und 1.6 zu viel Werth ††).

Neuerdings †††) versucht Kekulé alle Thatsachen mit seinem Benzolschema in Einklang zu bringen, indem er der Anschauung über die Bindung der Atome eine mechanische Erklärung zu Grunde legt. Ich glaube, dass bei dieser Hypothese zwei Theile von einander zu unterscheiden sind: 1) die Art der Auffassung der Valenz und 2) die Annahme eines zwischen zwei Lagen schwankenden Gleichgewichts der Atome im Molekül. Durch die zweite Hypothese wird der Einwand beseitigt, den ich gegen die gebräuchliche Benzolformel gemacht hatte. Allein es ist eine wesentlich neue Betrachtungsweise, die Kekulé einführt. Kekulé lässt zwei Formeln für dieselbe Verbin-

*) Diese Berichte, Jahrg. 1869, S. 140.

** Hübner's Bemerkung (Ann. Chem. Pharm. CLVIII, 33), dass diese Folgerungen von der Benzolformel abhängig seien, ist von Gräbe (diese Ber. 1871, 501) widerlegt worden.

*** Journ. f. prakt. Chem. III, p. 50, 1871.

†) Dass diese Thatsachen gleichzeitig ein neues Argument für die 1.4 Stellung der Parareihe liefern, braucht wohl nicht erwähnt zu werden.

††) Diese Ber. 1869, 364. Was V. Meyer's Bemerkungen (Ann. Chem. Pharm. CLVI, 295) betrifft, so schliesse ich mich diesen gegenüber den Ausführungen Kekulé's (Ann. Chem. Pharm. CLXII, 85) an.

†††) Ann. Chem. Pharm. CLXII, 77.

ding gelten, freilich nur in einem speciellen Fall, bei dem zwischen beiden Formeln grosse Aehnlichkeit vorhanden ist. Nichtsdestoweniger ist das Princip damit zugestanden, und auch manche andere theoretische Detailfragen wie z. B. nach der Constitution der Crotonsäure, der Cyanverbindungen etc. finden damit ihre Erledigung.

Ich weiss nicht, ob Kekulé mit solchen Consequenzen einverstanden ist, meiner Ansicht nach lassen sie sich kaum vermeiden. Dann aber gewinnt die Frage nach der Constitution eines Körpers ganz neue Gesichtspunkte: die Ansicht von der Stabilität der gegenseitigen Beziehung der Atome, ein Dogma unsrer Anschauung, wird aufgegeben.

Correspondenzen.

89. A. Henninger, aus Paris den 8. April 1872.

Academie, Sitzung vom 25. März.

Hr. G. Salet reclamirte die Priorität für das von Gernez in der letzten Sitzung beschriebene Absorptionsspectrum des zur Rothgluth erhitzten Schwefeldampfes; er hatte dasselbe schon im Monat August 1871 der Academie vorgelegt. Die dunklen Absorptionsstreifen stimmen vollständig mit den hellen Streifen des Spectrums, welches der Schwefel in der Wasserstoffflamme giebt, überein. Er führt für die hauptsächlichsten folgende Wellenlängen an:

477, 470, 465, 458, 454.

Hr. G. Bouchardat beschrieb einige molekulare Verbindungen des Dulcits mit Wasserstoffsäuren.

Dulcit löst sich mit geringer Temperaturerniedrigung in bei 0° gesättigter Salzsäure; überlässt man die gesättigte Lösung während 24 Stunden bei niedriger Temperatur sich selbst, so erhält man grosse farblose Krystalle, eine Verbindung von der Formel $C_6H_{14}O_6 + HCl + 3H_2O$. Dieselbe ist sehr unbeständig; schon an der Luft wird sie undurchsichtig und verliert nach einiger Zeit vollständig ihre Salzsäure, so dass reiner Dulcit zurückbleibt. Kaltes Wasser zerlegt die Verbindung augenblicklich in Dulcit und Salzsäure.

Die entsprechende Bromwasserstoffverbindung krystallisirt ebenfalls sehr schön. Sie enthält $C_6H_{14}O_6 + HBr + 3H_2O$ und ist etwas beständiger als die vorhergehende. Bei 100° ist sie leicht in concentrirter Bromwasserstoffsäure löslich und krystallisirt wieder beim Erkalten. Erhitzt man jedoch längere Zeit, so zersetzt sich die Verbindung und es entstehen Bromhydrine des Dulcits.

Dulcit löst sich in concentrirter Jodwasserstoffsäure und die Lösung setzt schöne Krystalle von der Formel $C_6H_{14}O_6 + HI + 3H_2O$

ab. Dieselben sind ebenfalls beständiger als die Chlorwasserstoffverbindung und können aus auf 60° erwärmter Jodwasserstoffsäure umkrystallisirt werden. Steigert man die Temperatur auf 100° , so findet Reduction statt und Jod wird frei. Diese Verbindungen unterscheiden sich von den wahren Aethern des Dulcits. Hr. Bouchar- dat vergleicht sie mit den Verbindungen der Alkohole mit Metallchloriden, mit der Chlornatriumverbindung der Glucose u. s. w.

Bei Anwendung von Mannit, Glucose und umgewandeltem Milchzucker hat der Verfasser keine krystallisirten Verbindungen erhalten.

Hr. Prinvaalt hat durch Einwirkung von Brom auf dreifach Chlorphosphor einige Substanzen erhalten, welche jedenfalls als Doppelverbindungen anzusehen sind.

PCl_3 wirkt sehr heftig auf Brom ein; lässt man umgekehrt Brom zu PCl_3 fließen, so verläuft die Reaction ruhiger; es bilden sich zuerst zwei Schichten, welche durch weiteren Zusatz von Brom verschwinden. Die Masse hinterlässt nach Destillation des Bromüberschusses im Wasserbad bei 65° eine rothbraune ölige Flüssigkeit, die bei $4-5^{\circ}$ zu braunen Nadeln mit metallischem Glanze erstarrt, und im Wasserbade bei einer 90° nicht übersteigenden Temperatur destillirt werden kann. Diese Substanz löst sich in Schwefelkohlenstoff und in kleiner Menge in dreifach Chlorphosphor; ihr Dampf ist farblos. Sie enthält $\text{PCl}_3 \text{Br}_3 = \text{PBr}_5, 3 \text{ClBr}$ und wird durch Wasser in Phosphorsäure, Salzsäure, Bromwasserstoff und freies Brom zersetzt.

Wird diese Verbindung plötzlich über 90° erhitzt, so entwickelt sie rothe Dämpfe und es verdichten sich in der Vorlage schöne prismatische Krystalle von der Formel $\text{PCl}_3 \text{Br}_7 = \text{PBr}_5, 2 \text{ClBr}$. Dieselben sind sehr unbeständig; trockne Luft, Schwefelkohlenstoff und die Wärme zerlegen sie in Phosphorpentabromid und Chlorbrom, Wasser wirkt in derselben Weise wie auf den vorhergehenden Körper.

Dieselbe Substanz entsteht durch Einwirkung von PCl_3 auf Brom; die Reaction ist, wie oben erwähnt, sehr heftig und die Mischung theilt sich in zwei Schichten. Ueber Nacht bilden sich prachtvolle oft 2—3 Centimeter lange Krystalle der Verbindung $\text{PCl}_3 \text{Br}_7$.

In der Kälte löst sich dieselbe unzersetzt in dreifach Chlorphosphor; erhitzt man jedoch zum Sieden, so scheiden sich beim Erkalten gelbe Krystalle ab, deren Zusammensetzung der Formel $\text{PCl}_4 \text{Br}$ entspricht.

Aus den beiden letzten Verbindungen hat der Verfasser eine dritte $\text{PCl}_3 \text{Br}_4$ erhalten, welche in rubinrothen Tafeln krystallisirt, die dem anorthischen System angehören. Wasser zerlegt sie in ähnlicher Weise wie die vorhergehenden. Bei 60° zersetzt sich dieselbe in PCl_3 und $\text{PCl}_3 \text{Br}_3$; wenn man die Zersetzung in zugeschmolzenem Rohre ausführt, so verbinden sich die beiden Körper wieder

beim Erkalten und erzeugen nach einigen Tagen die ursprünglichen Krystalle.

Academie, Sitzung vom 1. April.

Hr. J. Boussingault hat in den Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*), welche in gewissen Gegenden zur Bereitung von Alkohol oder eines Getränks, das dem Apfelweine gleicht, dienen, einen neuen Zucker von der Formel $C_6 H_{14} O_6$ gefunden, welcher mit Mannit und Dulcit isomer ist. Derselbe, der *Sorbit* bildet kleine feine Nadeln, welche $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser enthalten und bei 102° schmelzen; in wasserfreiem Zustande schmilzt er bei $110 - 111^\circ$. Der Sorbit ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, löst sich dagegen in Wasser fast in allen Proportionen und bildet eine syrupförmige Lösung, welche nur sehr langsam krystallisirt.

Der Sorbit verhindert die Fällung des Kupferoxyds durch Alkalien, reducirt dasselbe aber nicht. Er ist unwirksam auf polarisirtes Licht und ist nicht gährungsfähig; man findet ihn daher auch in dem aus Vogelbeeren bereiteten Weine. — Mit Schwefelsäure bildet er eine Sulfosäure, auf die der Verfasser zurückkommen wird.

Hr. A. Clermont beschrieb ein trichloressigsäures Salz: Das saure Kaliumsalz $C_2 Cl_3 KO_2 + C_2 Cl_3 H O_2$ bildet schöne durchsichtige Octaeder des quadratischen Systems.

Trichloressigsäures Nickel $C_4 Cl_6 Ni O_4 + 4 H_2 O$ bildet zu Gruppen vereinigte prismatische Krystalle.

Das Magnesiumsalz $C_4 Cl_6 Mg O_4 + 4 H_2 O$ krystallisirt in zerfliesslichen Krystallen.

Trichloressigsäures Lithium $C_2 Cl_3 Li O_2 + 2 H_2 O$; zerfliessliche Prismen.

Hr. E. Reboul hat in Fortsetzung seiner früheren Arbeiten die Einwirkung von Jodwasserstoff auf gebromtes Propylen studirt. Die Vereinigung geht nur langsam vor sich und das entstehende Jodhydrat siedet bei $147 - 148^\circ$; mit alkoholischem Kali giebt es nicht gebromtes Propylen, sondern das isomere Bromhydrat des Allylens.

Dasselbe Jodhydrat entsteht jedoch bedeutend leichter und schneller aus Jodwasserstoff und Allylenbromhydrat. — Das bei 147 bis 148° siedende Jodhydrat besitzt nach Hrn. Reboul die Formel $CH_3 - CBr I - CH_3$ und die Entstehung dieses Körpers aus gebromten Propylen $CH_3 - CH - CH Br$ (nach Reboul) ist einer molekularen Umwandlung des gebromten Propylens zuzuschreiben, während die Bildung aus Allylenbromhydrat $CH_3 - CBr - CH_2$ im Einklange mit der Theorie ist.

Das früher beschriebene Bromhydrat des gebromten Propylens (Siedepunkt $121 - 122^\circ$) ist nach den neueren Versuchen von

Hrn. Reboul nur unreines Methylbromacetol (Allylendibromhydrat) $\text{CH}_3 - \text{CBr}_2 - \text{CH}_3$ (Siedepunkt 115°) und auch hier nimmt der Verfasser eine molekulare Umsetzung des gebromten Propylens, ehe es sich mit Bromwasserstoff verbindet, an.

Das gebromte Aethylen verbindet sich mit Bromwasserstoff und giebt je nach den Umständen Bromäthylen oder Bromäthyliden; beide Bromide liefern durch Behandeln mit Kali ein und dasselbe gebromte Aethylen.

Acetylen fixirt zwei Moleküle Bromwasserstoff und wird wahrscheinlich in Bromäthyliden umgewandelt. Die Verbindung geht sehr langsam vor sich und der Verfasser hat bis jetzt nur mit kleinen Mengen gearbeitet, so dass er sich nicht sehr bestimmt ausspricht.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 5. April.

Hr. A. Wurtz beschrieb ein neues Condensationsprodukt des Aldehyds, welches einer besonderen Körperklasse angehört, dasselbe ist zugleich Aldehyd und Alkohol, oder mit anderen Worten, es ist der erste Aldehyd eines Glycols.

Ueberlässt man eine Mischung von Aldehyd, Wasser und Salzsäure während 14 Tagen sich selbst, übersättigt dann mit kohlen-saurem Natrium und schüttelt mit Aether, so nimmt letzterer die neue Substanz auf. Dieselbe bildet eine farblose Flüssigkeit, welche im luftverdünnten Raume zwischen 95 und 105° siedet; sie ist so dickflüssig, dass man das Gefäss umkehren kann, ohne dass sie ausfließt; in der Wärme jedoch wird sie dünnflüssig. Die Analysen führten zu der Formel $\text{C}_4 \text{H}_8 \text{O}_2 = \text{CH}_3 - \text{CH}(\text{OH}) - \text{CH}_2 - \text{COH}$, welche in vollem Einklange mit den Reactionen des Körpers steht. Er ist in Wasser, Alkohol und Aether löslich und reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Bildung eines Silber spiegels. Versucht man denselben bei gewöhnlichem Luftdruck zu destilliren, so spaltet er sich fast gerade auf in Wasser und Crotonaldehyd $\text{C}_4 \text{H}_6 \text{O}$. Mit Essigsäureanhydrid erhitzt, liefert er ein Acetat, welches in luftverdünntem Raume zwischen 90 und 95° siedet; demselben scheint die Formel $\text{C}_4 \text{H}_7 \text{O}_2$ ($\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}$) zuzukommen.

Nascirender Wasserstoff verwandelt die Substanz wahrscheinlich in ein Butylglycol $\text{C}_4 \text{H}_{10} \text{O}_2$.

Ihr Correspondent theilte die Endresultate einer mit Hrn. G. Vogt gemeinschaftlich ausgeführten Untersuchung über die Synthese des Orcins mit.

Chlortoluol liefert, mit Schwefelsäure erhitzt, wie schon früher mitgetheilt, zwei isomere Sulfosäuren, welche durch Krystallisation ihrer Baryumsalze getrennt wurden. Das wenigst lösliche Salz wurde in das Kaliumsalz verwandelt und dieses mit dem doppelten Ge-

wichte Kalihydrat während einiger Zeit auf 270--300° erhitzt. Die Schmelze enthält Orcin, Kresol und Salicylsäure.

Die Identität des synthetischen Orcins mit dem Orcin der Flechten wurde durch die Analyse, die Bestimmung der Krystallform, des Krystallwassers, des Schmelzpunktes, durch die Ueberführung in Orcin und durch alle Farbenreactionen dargethan.

Kresol und Salicylsäure bilden sich in Folge einer secundären Reaction, durch Substitution des Chlors des chlorkresylsulfosauren Kalium durch Wasserstoff und Einwirkung des schmelzenden Kalihydrats auf das entstandene kresylsulfosaure Kalium.

Hr. G. Daremberg hat von Neuem die Mengenverhältnisse der Produkte des Stoffwechsels in Krankheiten studirt, bei welchen durch Hemmung des Athmungsprocesses der Austausch der Gase in der Lunge verringert ist. Er hat den Harn bei gewissen Herzkrankheiten, wo zeitweise Blutstillstand in den Lungen eintritt, analysirt und in 31 Fällen immer eine beträchtliche Zunahme der Harnsäure und der unvollständigen Verbrennungsprodukte, dagegen eine Abnahme des Harnstoffs beobachtet. In einem Falle hat der Kranke in 24 Stunden 8,82 Gr. Harnsäure, dagegen nur 2,47 Grm. Harnstoff ausgeschieden.

Aehnliche Erscheinungen wurden von Hrn. Daremberg in der abnehmenden Periode gewisser acuter Fieberkrankheiten beobachtet.

Hr. Bourgoïn kam auf die Electrolyse der Säuren zurück, Untersuchungen, welche er schon vor einigen Jahren veröffentlicht hat.

Hr. Prudhomme hat beobachtet, dass Kupferoxyd bei Gegenwart von Chromoxyd in Kali löslich ist, und dass umgekehrt letzteres Oxyd sich bei Gegenwart von Kupferoxyd in Ammoniak auflöst.

Nach Hrn. Fausto-Sestini löst sich 1 Th. Schwefelkohlenstoff in 1000 Th. Wasser.

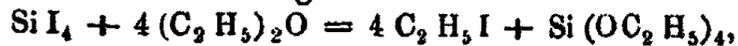
Erhitzt man Schwefelkohlenstoff mit Kalkmilch auf 50°, so erhält man eine rothe Flüssigkeit, welche orangerothe Krystalle absetzt von der Formel



Dieselben sind in Wasser und Alkohol löslich. Kochendes Wasser zersetzt sie in Kalkhydrat und sulfokohlensaures Calcium, welches seinerseits durch weitere Einwirkung von Wasser sich zu kohlen-saurem Calcium und Schwefelwasserstoff umsetzt.

Die entsprechende Baryumverbindung bildet kurze gelbe Prismen, während die Strontium- und Magnesiumverbindung nicht krystallisiren.

Hr. Ch. Friedel hat das Jodsilicium Si I_4 durch Aether bei 100° in Kieselsäureäther umgewandelt:



während durch Alkohol diese Reaction bekanntlich nicht gelingt.

90. V. v. Richter, aus St. Petersburg am 27. März.

Aus den beiden Sitzungen der russischen chemischen Gesellschaft vom Januar und Februar wären folgende Mittheilungen nachzuholen.

Hr. Mendelejeff zeigte und erklärte eine neue, von Hrn. Jagno in Moskau erfundene Wasserluftpumpe von äusserst einfacher Construction und effectvoller Wirkung. Sie besteht aus einer —| förmigen Glasröhre von 8—10 Millimeter Durchmesser. In den horizontalen, etwa 2 Zoll langen Scheukel ist luftdicht eine dünnere Glasröhre eingesetzt, welche einerseits mit dem zu evacuierenden Gefäss communicirt, anderseits innerhalb der weiteren Röhre durch ein Bunsen'sches Kautschukventil geschlossen ist, welches sich nach Innen öffnet. Das obere Ende der verticalen Glasröhre, etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll lang, ist etwas schräge abgeschnitten und vermittelt eines gleich weiten Kautschukschlauches mit der Wasserleitung verbunden; der Schlauch hängt etwas herunter, so dass er die Glasröhre schliesst. Der untere Theil der verticalen Glasröhre, aus welchem das Wasser ausfliesst, ist beliebig lang, etwa $\frac{1}{2}$ —1 Meter. Lässt man nun durch die obere Röhre Wasser durchfliessen, während die Seitenröhre mit dem Evacuationsgefäss verbunden ist, so fängt der Kautschukschlauch zu pulsiren an, indem er das obere Ende der Glasröhre abwechselnd schliesst und öffnet. Durch die Pulsation entsteht ein energisches Saugen durch das Bunsen'sche Kautschukventil hindurch, welches ebenfalls rasch periodisch sich öffnet und schliesst. Die Wirkung des Apparates, welcher hier schon in den Laboratorien eingeführt ist, ist eine frappirende; selbst bei geringer Ausfluss- und Abflusshöhe des Wassers (gegen 1 Meter) erreicht man eine Evacuation bis auf 700 Millimeter. Er eignet sich daher vortreflich, wo es unbequem ist, lange Abflussröhren anzubringen, wie bei der Bunsen'schen Pumpe. Das Princip desselben ist offenbar das nämliche, wie das des hydraulischen Widders, wobei der pulsirende Kautschukschlauch die Stelle der Klappen vertritt.

Hr. Mendelejeff berichtete ferner über die in Gemeinschaft mit den HH. G. Schmidt und M. Kirpitschoff ausgeführte Untersuchung dieses Apparates und leitete die Theorie desselben ab.

Hr. Timiraesef berichtete über eine neue Methode für spectralanalytische Untersuchungen. Sie besteht darin, dass an einem gewöhnlichen Desaga'schen Spectroskope an Stelle des Fernrohrs ein Mikroskop angebracht wird, derart, dass der ebene Spiegel desselben das Spectrum reflectirt. An Stelle des Diaphragmas wird unter dem Tischchen des Mikroskopes ein beliebiges Objectiv-System angebracht, welches man leicht so einstellen kann, dass das Spectrumbild mit der Ebene des zu betrachtenden Gegenstandes zusammenfällt. Vor die eine Hälfte der Spalte des Spectroskopes stellt man die zu unter-

suchende Lösung. Man erblickt alsdann im Mikroskope zwei Spectra, das gewöhnliche und das Absorptionsspectrum, eins über dem andern, und kann dann leicht die Streifen des letzteren mit den Absorptionsstellen im vollen Spectrum vergleichen, welche der feste Gegenstand auf dem Objectivtischchen hervorbringt. Hr. Timiraesef hat so gefunden, dass das Absorptions-Spectrum der einzelnen festen Chlorophyllkörner vollständig identisch ist mit dem der Lösung. Die Verschiebung des Hauptabsorptionsstreifens, welche man früher wahrgenommen hat, als man ganze Pflanzenblätter untersuchte, erklärt sich aus der Uebereinanderlagerung der einzelnen Spectra.

Die HH. Markownikow und Tapolew machten die vorläufige Mittheilung, dass sie aus der α -Brombuttersäure eine isomere Pyroweinsäure erhalten haben, welche sich leicht beim Erhitzen, analog der Isobernsteinsäure, in Buttersäure und Kohlensäure zersetzt. Ferner beabsichtigen dieselben aus der Bromisobuttersäure eine dritte Pyroweinsäure darzustellen. Da die erste Säure schon von Wislicenus erhalten ist (siehe diese Ber. II, 720), so bezieht sich diese Mittheilung wohl nur auf die zweite Säure.

Die HH. Beilstein und Kuhlberg gaben weitere Ergänzungen zu der von ihnen entdeckten Metanitrobenzoësäure (siehe diese Ber. V, 29). Die in Alkohol schwer lösliche Paranitrozimmtsäure giebt ein Baryumsalz $(C^9 H^6 (NO^2) O^2)^2 Ba + 3 H^2 O$, das in mikroskopischen Nadeln krystallisirt, über Schwefelsäure $2\frac{1}{2}$ Mol. Wasser abgiebt, das letzte $\frac{1}{2} H^2 O$ aber erst bei 155° verliert. Das Calciumsalz krystallisirt in flachen Nadeln mit $2 H^2 O$. Der Methyl- und Aethyläther krystallisiren in Nadeln; ersterer schmilzt bei 161° , letzterer bei $138^\circ,5$. Mit der Chromsäuremischung oxydirt giebt die Paranitrozimmtsäure Paranitrobenzoësäure, die bei 234° schmilzt; ihr Calciumsalz enthält $9 H^2 O$, die es grösstentheils über Schwefelsäure abgiebt.

Die Metanitrozimmtsäure wird von der Parasäure am besten mittelst des Aethyläthers getrennt, welcher in kaltem Alkohol sehr leicht löslich ist, während der Aether der Parasäure fast unlöslich ist. Sie schmilzt bei 232° , sublimirt schwierig und ist in heissem Wasser schwer löslich. Ihr Baryumsalz krystallisirt mit 4 Mol. $H^2 O$, die über Schwefelsäure weggehen; das Calciumsalz ist etwas leichter löslich und enthält 2 Mol. Wasser. Der Aethyläther ist in Alkohol leicht löslich und schmilzt bei $42^\circ C$. Der Methyläther, in heissem Wasser schwer löslich, schmilzt bei $72-73^\circ$. Oxydirt giebt diese Nitrozimmtsäure Metanitrobenzoësäure*). Dieselbe ist in Wasser leicht löslich (1000 Theile Wasser lösen bei $16^\circ,5 C$. 0,611 Theile) und krystallisirt daraus in kleinen Nadeln; sie schmilzt bei $141^\circ C$. wie die Ortho-

*) Ich gebrauche die Bezeichnungen Meta = (1,8), Ortho = (1,2), und werde in einer nächsten Mittheilung zeigen, dass dieselben die richtigen sind.

säure. Das Baryum- und Calciumsalz sind in Wasser leicht löslich und krystallisiren in Nadeln, ersteres mit $3H^2O$, die es über Schwefelsäure verliert, letzteres mit $2H^2O$. Das Bleisalz mit 1 Mol. H^2O krystallisirt aus heissem Wasser in Prismen. Der Aethyläther schmilzt bei 30° . Das Amid, in heissem Wasser leicht löslich, schmilzt bei $167^{\circ}C$. Durch Reduction gab die Metanitrobenzoësäure Anthranilsäure und daraus Salicylsäure.

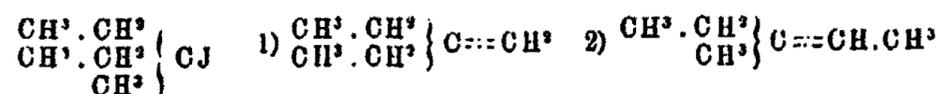
Ferner haben die HH. Beilstein und Kuhlberg gefunden, dass die reine Paranitrozimmtsäure nach der Methode von Baeyer kein Indol giebt, während mit der Metasäure leicht Indol erhalten wird.

Hr. Orłowsky beschreibt einen neuen Apparat für constante Chlorentwicklung, dessen Beschreibung ohne Zeichnung nicht verständlich wäre.

Frl. C. Gutkowsky hat die Verzögerung der Fällbarkeit des schwefelsauren Baryts in Gegenwart von Salpetersäure und salpetersaurem Ammonium untersucht. Sie findet, dass eine Vermehrung an Salpetersäure mehr influit, als die des Ammoniaksalzes.

Hr. A. Popoff hatte einige Abhandlungen über die Oxydation der Ketone eingesandt, in welcher er ein Mittel zur Bestimmung der Constitution der Säuren und Alkohole findet. Das Wesentliche davon findet sich schon in diesen Berichten mitgetheilt.

Hr. Butlerow berichtete über eine Arbeit des Hrn. stud. Tschaikowsky über ein neues Hexylen. Von dem Diäthylmethylcarbinol ausgehend, hat Hr. Tschaikowsky das Jodür desselben mit alkoholischer Kalilösung behandelt. Das so erhaltene Hexylen besitzt einen starken Geruch und siedet bei $68-72^{\circ}$. Mit HJ verbindet es sich zu dem ursprünglichen Jodür, welches mit Silberoxyd wieder Diäthylmethylcarbinol giebt. Die Dampfdichte dieses Hexylens wurde nach der Methode von Hofmann zu 42,72 gefunden ($H=1$). Hr. Tschaikowsky lässt es unentschieden, welche der beiden Formeln diesem Hexylen zukommen:



Jodür des Diäthylmethylcarbinols.

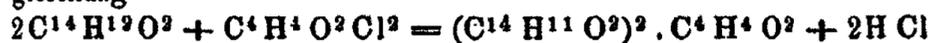
Hexylene.

Hr. Muretow hat durch Schmelzen von Bernsteinsäure mit Amidobenzoësäure zwei Säuren erhalten: die Succinylbenzaminsäure $C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} N(C^4H^4O^2) \\ CO^2H \end{array} \right.$, die in Wasser löslich ist und bei 235° schmilzt, und die Succinyl-dibenzaminsäure $C^4H^4O^2(NH \cdot C^7H^5O^2)^2$, die in Wasser unlöslich ist. Die erstere ist eine Imidsäure und

geht, indem sie Wasser fixirt, in Oxysuccinylbenzaminsäure über $C^6H^4 \left\{ \begin{array}{l} NH.C^4H^4O^2.OH \\ CO^2H \end{array} \right.$. Die zweite Säure entsteht ebenfalls beim Schmelzen der ersteren mit Amidobenzoësäure.

Ferner berichtete Hr. Muretow über ein Lithiumhydrat $LiHO + H^2O$, welches er durch Verdunsten einer wässerigen Lösung im *Vacuum* erhalten; dasselbe ist wenig hygroskopisch.

Frau Adelaide Lukanin hat das Succinylbenzoïn dargestellt, welches für die Constitution des Benzoïns von Interesse ist. Der Angabe von Zinin, dass die Chlorsäuren der zweibasischen Säuren ebenfalls mit Benzoin Substitutionsprodukte liefern, ist von Limpricht und Jena (*Ann. Chem. Pharm.* 155, 92) widersprochen worden. Die Einwirkung von Chlorsuccinyl auf Benzoïn geht schon bei 30^0 vor sich und ist schon unter 100^0 vollständig. Die Reaktionsgleichung



wurde durch die quantitative Bestimmung der entwickelten Salzsäure constatirt. Das Produkt wird zuerst mit kaltem Wasser behandelt zur Zersetzung von überschüssigem Chlorsuccinyl, alsdann mit heissem Wasser die gebildete Bernsteinsäure entfernt. Der harzige Rückstand wird in heissem, starkem Alkohol gelöst; beim Erkalten scheidet sich das Succinylbenzoïn in kleinen glänzenden Blättchen aus, die in Wasser unlöslich, sich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff lösen. Sie schmelzen bei 129^0 . Durch alkoholische Kalilösung wird das Succinylbenzoïn in Benzilsäure und Bernsteinsäure zersetzt.

Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 2./14. März.

Hr. Pawlowsky hat es unternommen, ungesättigte tertiäre Alkohole darzustellen. Bis jetzt ist die Einwirkung der Zinkradikale auf die Chloride der ungesättigten Säuren nicht untersucht worden; es lässt sich aber so die Entstehung einer ganzen Reihe ungesättigter Acetone und tertiärer Alkohole voraussehen. Hr. Pawlowsky hat zuerst das Chlorid der festen Crotonsäure untersucht. Letztere wurde aus Jodallyl nach der Methode von Claus bereitet. Zur Darstellung des Chlorids wurde das Natriumsalz der Säure mit Phosphoroxychlorid in zugeschmolzener Röhre auf 100^0 C. während 4 Stunden erhitzt. Durch Destillation wurde alsdann das Chlorür gewonnen, als eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, mit einem an Chlorbutyryl erinnernden Geruch. Dieselbe siedete bei $123-128^0$, und wird durch kaltes Wasser wenig, rascher durch heisses zersetzt. Das Chlorür wurde mit Zinkmethyl behandelt nach dem Verfahren zur Darstellung tertiärer Alkohole; es findet eine heftige Reaction statt. Das Produkt wurde mit Wasser zersetzt und das Destillat mit Pottasche entwässert. Man erhielt so ein dickes Oel, welches bei $110-115^0$ siedete und

einen Fruchtgeruch besass, der an den der tertiären Alkohole erinnert. Natrium löste sich in dem Oel unter Wasserstoffentwicklung; Brom verbindet sich sehr energisch und giebt ein schweres, in Wasser unlösliches Oel. Eine Analyse wurde nicht ausgeführt, aber die angeführten Eigenschaften sprechen dafür, dass der erhaltene Körper der ungesättigte tertiäre Alkohol $\left. \begin{matrix} C_3 H_5 \\ CH_3 \end{matrix} \right\} C.OH$ ist.

Hr. Gustavson hat durch Einwirkung von Chlorbor auf Schwefelsäureanhydrid das Chlorür $SO^2 Cl^2$ erhalten. Chlorsilicium giebt mit Schwefelsäureanhydrid das Chlorür der Pyroschwefelsäure $S^2 O^5 Cl^2$.

Hr. Glinzky notificirte einige Versuche über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Chlor- und Bromvinyl, auf das gechlorte Chlorvinyl und das Chlorhydrin des Aethylenglycols, — worüber er später Näheres berichten wird.

Hr. Beilstein berichtete über Versuche des Hrn. Pirogoff, die Nitrirung der Alphetoluylsäure betreffend. Radziszewski hat bekanntlich angegeben*), dass sich hierbei Para- und Orthophenyl-essigsäure bilden; aus letzterer erhielt er durch Oxydation eine Nitrobenzoësäure, die bei 127^0 schmolz und die er für die Orthosäure hielt. Hr. Pirogoff hat nun gefunden, dass sich hierbei nicht Ortho-, sondern Metanitrobenzoësäure bildet; die Alphetoluylsäure verhält sich daher beim Nitriren wie die Zimmtsäure. Die Metanitrobenzoësäure wurde nach dem Verfahren von Beilstein (siehe oben) rein dargestellt. Ihr Baryumsalz ist leichter löslich als das der Orthosäure. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure wurde aus derselben Anthranilsäure und daraus Salicylsäure erhalten.

Hr. Mendelejeff entwickelte in einem längeren Vortrage seine neuen Ansichten über die Volumveränderung der Gase durch Druck; ich beschränke mich hier, die leitenden Ideen derselben wiederzugeben. Regnault hat gefunden, dass alle Gase, mit Ausnahme des Wasserstoffs, sich stärker condensiren, als dem Mariotte'schen Gesetze entspricht. Wenn dieses für jeden Druck richtig wäre, so könnten uncondensirbare Gase, wie Sauerstoff und Stickstoff, bis zu einer grösseren Dichte als das Wasser condensirt werden; ihrem Atomgewichte aber nach zu schliessen, müssen diese Gase selbst im flüssigen Zustand eine geringere Dichte besitzen. Man muss deshalb erwarten, dass die Gase bei hohem Drucke sich bedeutend weniger comprimiren werden, als nach dem Mariotte'schen Gesetz. Es wird dies bestätigt durch die Beobachtungen von Rumford und Rodmann über die Pulvergase, und durch die Versuche von Natterer. Aus beiden Versuchsreihen, die unter ganz verschiedenen Be-

*) Diese Ber. III, 648.

dingungen ausgeführt sind, ergibt sich das übereinstimmende Resultat, dass es ein allgemeines, vom Mariotte'schen verschiedenes Gesetz für die Veränderung der Gasdichten giebt. Bei geringem Drucke condensiren sich die Gase (nach den Versuchen von Regnault) stärker, bei hohem Drucke (wie bei Natterer) dagegen weniger; man muss daher schliessen, dass es ein Uebergangstadium geben werde, in welchem die Gase dem Mariotte'schen Gesetze folgen. Aus den vorliegenden Daten lässt sich berechnen, dass dieser Uebergang bei gegen 53 Atmosphären-Druck stattfinden wird. Es ist demnach, falls die vorliegenden Beobachtungen richtig sind, das Gesetz von Mariotte richtig nur für einen bestimmten hohen Druck; vordem condensiren sich die Gase stärker, nachdem geringer.

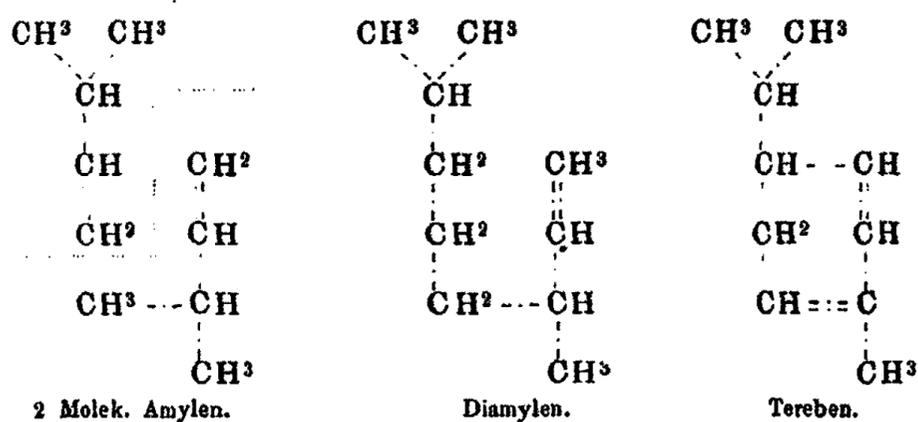
Da eine solche Folgerung von fundamentaler Bedeutung für die ganze Gastheorie ist, so hat es Hr. Mendelejeff unternommen, neue Versuche über die Compression der Gase anzustellen. Die Versuche von Regnault gehen nur bis zu 30 Atmosphären und sind durchaus nicht ganz zweifellos; die Verdichtung der Gase an der Oberfläche der Gefässe wurde nicht berücksichtigt und die Gase nicht vollständig getrocknet. Die Vorbedingungen für diese, in grossem Maassstabe auszuführenden Versuche sind schon erfüllt. Um die hohen Drucke, bis zu 150 Atmosphären, zu messen, gedenkt Hr. Mendelejeff ein complicirtes Manometer anzuwenden. Um alle Versuche vergleichbar zu machen und die Condensation der Gase an den Wandungen zu eliminiren, soll die Gewichtsmethode angewandt werden, die bis jetzt für hohe Drucke noch nicht benutzt worden ist. Bei der Wichtigkeit dieser Unternehmung lässt sich nur hoffen, dass die mechanischen Schwierigkeiten keine unüberwindbaren sein werden.

Hr. Dmochowsky hat das flüssige Metabromtoluol untersucht. Um dasselbe von dem festen Parabromtoluol vollständig zu trennen, wurde die in der Kälte abgepresste Flüssigkeit wiederholt mit der Chromsäuremischung gekocht, so lange als sich noch Parabrombenzoesäure bildete; es hinterbleibt, alsdann eine bedeutende Menge des flüssigen Bromtoluol's, das beim Oxydiren kaum Säure giebt. Das flüssige Bromtoluol oxydirt sich daher viel schwieriger, als das Parabromtoluol, weil sonst bei wiederholter Oxydation letzteres hinterbleiben müsste. Es fällt somit der Grund, der Fittig bewog, das flüssige Bromtoluol zur Reihe der Phtalsäure zu rechnen, weg.

Durch Lösen des reinen Metabromtoluol's in rauchender Schwefelsäure erhielt H. D. zwei Sulfosäuren. Das Baryumsalz der einen Säure $(C^7H^6BrSO^3)^2Ba + 2H^2O$ ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt in Blättchen; das andere Salz ist leicht löslich und enthält kein Krystallwasser. Um die Stellung der Sulfogruppe in diesen Säuren zu bestimmen, wurden dieselben mit Natriumamalgam behandelt und die entbromten Säuren mit Aetznatron geschmolzen. Aus beiden

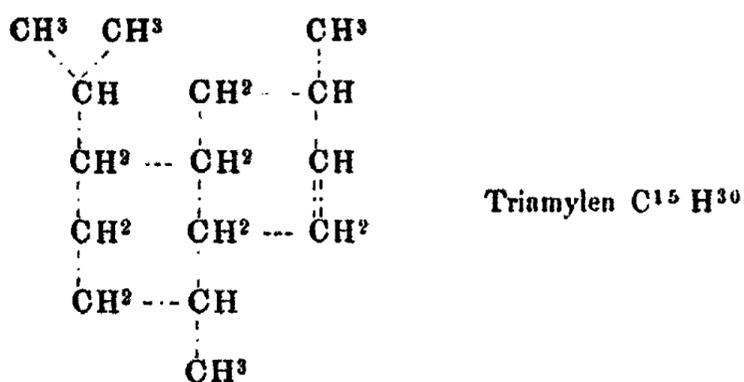
Säuren wurde so, wider Erwarten, Salicylsäure erhalten; es findet somit beim Schmelzen mit Kali eine Umsetzung statt. Beim Schmelzen der beiden Bromsulfosäuren mit Kali wurden aus beiden ebenfalls nur Salicylsäure erhalten.

Ihr Correspondent sprach über die Condensation des Amylens. Die von Erlenmeyer und W. v. Schneider als die wahrscheinlichste angenommene Formel des Diamylens (Ann. Chem. Pharm. 157, 202) entspricht durchaus nicht dem chemischen Verhalten des letzteren. Sie erklärt nicht die Additionsfähigkeit des Diamylens, da in ihr keine doppelte Bindung zweier Kohlenstoffatome stattfindet; sie erklärt nicht den Uebergang des Diamylens zum Butylen und Tereben; sie nimmt eine symmetrische Condensation an, was dem allgemeinen Condensationsgesetze widerspricht; sie gestattet keine weitere Condensation des Diamylens. Allen diesen Anforderungen wird durch folgende Formel des Diamylens genüge geleistet.



Bei dem Uebergange des Diamylens zum Butylen und Tereben tritt wahrscheinlich schon bei dem ersteren die geschlossene Benzolgruppe auf. Nach diesen Uebergängen liess sich mit Bestimmtheit aus dem Tereben die Bildung eines Kohlenwasserstoffs $\text{C}^{10}\text{H}^{14}$ erwarten; nach der von mir aber angenommenen Formel des Diamylens konnte man voraussehen, dass von den vielen möglichen Cymolen sich hierbei das Isopropyl-methylbenzol bilden würde, welches zur Parareihe gehört. Die Bildung des letzteren aus dem Tereben ist denn nun auch durch den schönen Uebergang von Oppenheim nachgewiesen worden, welcher aber schon von Williams (Chem. News. II. 206) erhalten worden ist. Umgekehrt bestätigt dieser Uebergang die oben angenommene Formel des Diamylens.

Die Condensation des Amylens zu Tri- und Tetra-amylen lässt sich durch vollständig analoge Formeln ausdrücken:



Man kann daher erwarten, dass aus dem Triamylen durch Wasserstoffentziehung das Isopropyl-dimethyl-naphtalin entstehen werde, aus welchem man Naphtalin erhalten kann. Ebenso ist aus dem Tetraamylen die Entstehung des Anthracens wahrscheinlich. Letzter Uebergang kann vielleicht von practischer Bedeutung werden.

Einen bequemern Uebergang zum Naphtalin und Anthracen, als die condensirten Amylene, werden wahrscheinlich die polymeren Terebene bieten. Letztere sind wahrscheinlich keine molekularen Condensationen, sondern wahre Atomverbindungen. Man kann daher erwarten, dass aus dem Terebenen $\text{C}^{15} \text{H}^{24} = (\text{C}^5 \text{H}^8)^3$ Naphtalin, — aus dem Ditereben $\text{C}^{20} \text{H}^{32}$ oder Anthracen entstehen werde. Durch diese Uebergänge wäre als dann der Aufbauungsprozess der aromatischen Verbindungen in den Pflanzen einigermaßen aufgeklärt.

91. R. Gerstl, aus London am 13. April.

Dr. Wright hat im Verlaufe seiner Untersuchungen über die Opiumalkaloide wieder einige neue Abkömmlinge zu Tage gefördert und hierüber in der vorigen Sitzung der Royal-Society berichtet. Wie früher schon mitgetheilt,*) gewann er beim Behandeln von Codein mit Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phosphor eine Reihe von Körpern, denen allen die eine oder die andere der hypothetischen Basen $\text{C}_{17} \text{H}_{21} \text{NO}_3$ und $\text{C}_{17} \text{H}_{21} \text{NO}_2$ zu Grunde liegt, und welche, wenn man die Basen bezüglich mit X und Y bezeichnet, durch die allgemeinen Formeln $4\text{X} + n\text{HJ} \pm p\text{H}_2\text{O}$ und $4\text{Y} + n\text{HJ} \pm p\text{H}_2\text{O}$ ausgedrückt werden können. Die Coefficienten n und p variiren je nach dem Grade der in der Operation angewandten Temperatur und die obigen Formeln werden, wenn die Temperatur 100° gewesen, zu

*) Diese Berichte IV., 862.

$4X + 6HJ$; wenn $110^\circ - 115^\circ$ zu $4X + 6HJ - 2H_2O$, und wenn 130° zu $4Y + 6HJ - 2H_2O$.

Behandelt man nun Morphin in analoger Weise, so wird, wie auch immer die Temperatur in der Operation gewesen sein mag, stets $C_{68}H_{89}J_9N_4O_{10} \cdot 4HJ$ erhalten, also eine Verbindung nach der Formel $4X + 6HJ - 2H_2O$. Die Verbindung ist identisch mit der correspondirenden aus Codein gewonnenen. Nach fünfständigem Kochen mit dem dreihundertfachen Gewichte Wassers lieferte sie $C_{68}H_{81}JN_4O_{10} \cdot 4HJ$, genau so wie die entsprechende Substanz in der Codeinreihe. Bei fortgesetztem Kochen erhält man ein Produkt, das entweder eine Mischung äquivalenter Mengen von $C_{68}H_{81}JN_4O_{10} \cdot 4HJ$ und $C_{68}H_{90}N_4O_{10} \cdot 4HJ$, oder ein einzelner Körper von der Zusammensetzung $C_{136}H_{161}JN_8O_{20} \cdot 8HJ$ ist. Herr Wright giebt dann seine Gründe, die zur Annahme der letzteren Formel zwingen, und erklärt, dass demzufolge die Formeln der Codein- und Morphinabkömmlinge verdoppelt werden müssten. Die aus den bisher ausgeführten Versuchen, und einigen eben im Gange befindlichen, gewonnenen Resultate resumirt der Verfasser folgendermaassen:

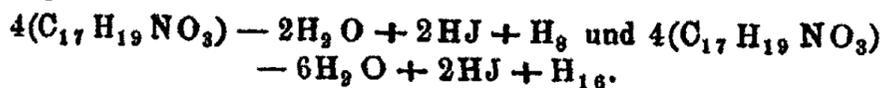
Die Wirkungen der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäuren auf Morphin und Codein sind nicht vollständig analog. Salzsäure liefert Produkte, in denen die Base nicht polymerisirt ist.*) Bromwasserstoffsäure erzeugt mit Codein Körper, deren Base einfaches Codein ist und solche, die polymerisirtes Codein enthalten. Jodwasserstoffsäure hingegen erzeugt keine Substanz, deren Formel mit weniger Kohlenstoff als C_{34} geschrieben werden könnte.

Die Neigung der obigen zwei Alkaloide Polymere zu bilden ist nicht ohne Analogie; Anderson hat gezeigt, dass dies eine charakteristische Eigenschaft der Pyridinbasen ist. Man dürfte aus dieser Analogie den Schluss ziehen, dass Codein und Morphin Kohlenstoffgruppen enthielten, die, wenn eben nicht identisch, so doch analog mit den in den Pyridinbasen enthaltenen wären. In der That berechtigen einige zur Zeit fortschreitende Experimente zu der Erwartung, dass Morphinderivate bei sehr energischer Behandlung Pyridin liefern werden.

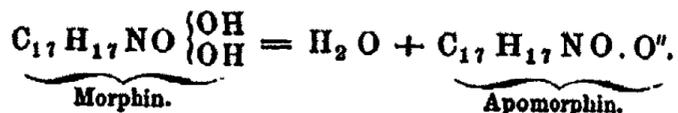
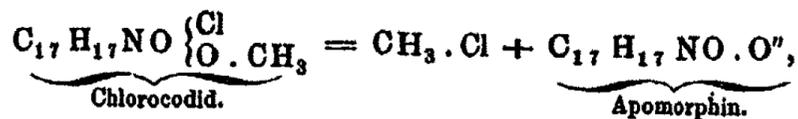
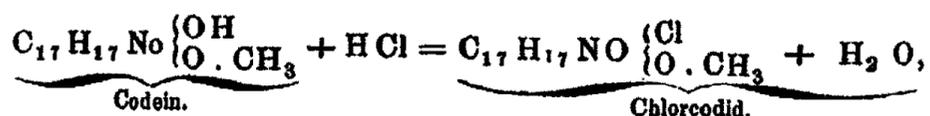
Unterwirft man die Formeln der aus den zwei Alkaloiden durch die drei Wasserstoffsäuren gebildeten Abkömmlinge einer Vergleichung, so findet man, dass, während die Wirkung von HCl einfach im Ersetzen von OH durch Cl besteht, oder im Eliminiren der Elemente des Wassers, oder endlich auch im Substituiren von H für CH_3 , die

*) Einige im Gange befindliche Versuche deuten, wie Hr. Wright seither bemerkt hat, auf die Möglichkeit der Bildung von Abkömmlingen aus Codein und Morphin durch HCl , welche polymerisirte Basen einschliessen.

Reaction von HBr (im Anschlusse an die durch HCl bewirkten Veränderungen) das Anlagern von Wasserstoffatomen an das, die nicht-polymerisirte Base enthaltende, Produkt in sich begreift. HCl und Codein liefern Apomorphin, $C_{17}H_{17}NO_2$; HBr und Codein aber Deoxymorphin, welchen Bildungsprocess man durch $C_{17}H_{19}NO_2 - H_2O + H_2$ darstellen könnte. Die Wasserstoff-anlagernde Wirkung ist noch deutlicher ausgesprochen in den durch HJ gewonnenen Derivaten; die Zusammensetzung der durch diese Wasserstoffsäure aus Morphin und Codein bei 130° gebildeten Körper ist darstellbar bezüglich durch



Codein scheint eine Art Methyläther von Morphin zu sein, — ihre bezüglichen Constitutionen sind wahrscheinlich $C_{17}H_{17}NO \begin{matrix} OH \\ OCH_3 \end{matrix}$ und $C_{17}H_{17}NO \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$. Diese Formeln — eine Verdoppelung derselben würde deren Verhältnisse unverändert lassen — erlauben die einfache Erklärung des Umstandes, dass beide Alkaloide ein und dasselbe Apomorphin liefern, —



Dieser Darstellung zufolge sollte Morphin für jedes C_{17} zwei Hydroxyle enthalten, Codein aber nur eins. Hr. Wright beabsichtigt zur Aufklärung dieses Punktes einige Versuche anzustellen.

In der gestrigen Sitzung der Royal-Society las Dr. Gladstone eine Mittheilung über einige von ihm und Hrn. Tribe gemachte Versuche „über Einwirkung von Sauerstoff auf Kupferniträt in Tension“. Ein umgestürzter Becher ward mit Kupfernitratlösung und, auf Kupferstückchen ruhenden, Silberkrystallen gefüllt, und die Flüssigkeit wurde dann durch Sauerstoffgas verdrängt; es fand sich, dass die Enden der Krystalle roth geworden und dass die Flüssigkeit allmählig wieder in das Gefäss getreten war. Gleiche Absorption des Sauerstoffs trat ein, wenn statt reinen Sauerstoffs atmosphärische Luft oder Mischungen von Sauerstoff mit Wasserstoff und mit Kohlensäure angewandt

wurden. Nahm man zwei durch einen Draht verbundene Platten statt des mit Silberkrystallen belegten Kupfers und tauchte sie in Lösung von salpetersaurem Kupfer, so erschien die Silberplatte sehr bald mit einer gelblichen Schichte belegt, welche Schicht an der Berührungslinie von Flüssigkeit und Luft viel dicker als weiter unten war. Unter dem Mikroskop zeigte sich dieser Niederschlag als krystallinisch und nähere Untersuchung erwies ihn als Kupferoxydul. Um volle Ueberzeugung zu gewinnen, dass der Sauerstoff die Reaction einleite, wurde eine Lösung, frei von atmosphärischer Luft, bereitet; keinerlei Veränderung trat ein, ausgenommen an der Luftlinie, die scharf markirt erschien. Der Draht, der die Platten verbindet, verursacht die Ablenkung der Magnetnadel. Um zu erfahren, wodurch der elektrische Strom hervorgerufen wird, wurde die Kupferplatte in eine sauerstofffreie Kupfernitratlösung, die Silberplatte in eine sauerstoffhaltige getaucht, und die beiden Flüssigkeiten mittelst einer porösen Zelle mit einander verbunden. In kurzer Zeit war das Silber mit einer röthlichen Decke überzogen; das Kupfer blieb unverändert; die Lage der Metalle, nach vorheriger Reinigung, nun gewechselt, ergab Oxydation des Kupfers, während das Silber frei von Kupfer blieb. Dies beweist, dass nicht der Sauerstoff allein die Reaction einleitet, sondern dass hierzu eine gewisse, durch die Metallplatten verursachte Spannung in der Lösung des Salzes erforderlich ist, und sodann, dass die Wirkung in der Nähe des negativeren Metalles beginnt.

Die Faktoren in obigem Versuche können variirt werden; statt Nitrat mag man Kupfersulfat nehmen, Platin statt Silber, Chlor statt Sauerstoff.

Ein „die Chemie der Kohlenwasserstoffe“ betitelter Vortrag von Hrn. Schorlemmer füllte den letzten Sitzungsabend der Chemischen Gesellschaft aus. Es war dies eine Uebersicht all der Körper, welche nach dem heutigen Stande der Wissenschaft, in der Bezeichnung: „Organische Chemie“ einbegriffen sind. Der Vortragende meinte, organische Chemie wäre die Chemie der Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge, denn alle Verbindungen können als von den Kohlenwasserstoffen durch Ersetzen der Wasserstoffatome durch andere Elemente oder Gruppen von Elementen abgeleitet gedacht werden. Hr. Schorlemmer skizzirte sodann die Hauptklassen der Kohlenstoffverbindungen und ihre gegenseitigen Verhältnisse, nahm besondere Rücksicht auf die grosse und wichtige Klasse der aromatischen Kohlenwasserstoffe, und schloss mit der Bemerkung, dass die so reiche Entwicklung der organischen Chemie in dem letzten Dritteljahrhunderte vorzugsweise als Frucht der Atomtheorie anzusehen wäre.

Im Laufe des Vortrages wurde erwähnt, dass die Terpene bei Oxydation stets Terephtalsäure lieferten. Diesem entgegen bemerkte

Hr. Wright, dass er aus dem flüchtigen Oele der Pomeranzenrinde keine Terephtalsäure erhalten konnte, und Dr. Müller meinte, dass er aus Terpentinöl immer nur Spuren jener Säure zu gewinnen im Stande sei, und dass, wie er glaubt, dies auf Rechnung des, dem Oele beigemengten, Cymens zu setzen wäre.

Das Märzheft des „Journal of the Chemical Society“ enthält ausser den in den Sitzungen zur Verlesung gekommenen Mittheilungen eine Abhandlung „Ueber tantal- und niobhaltige Mineralien“ von Prof. Rammelsberg. Das Wesentliche derselben ist in Nr. 16 des IV. Jahrg. dieser Berichte bereits gegeben worden.

92. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

2083. W. H. Prossor, Tralen, Irl., und V. J. Slattery, London.

„Schinken-Beize.“

Datirt 7. August 1871.

Vor dem Einsalzen des Schinkens wird eine concentrirte Lösung von Schwefelsaurem Natron und Salpeter zwischen Haut und Fleisch injicirt.

2090. Duncan, Newlands und Newlands, London. „Reinigung von Zucker.“

Datirt 8. August 1871.

Die Reinigung bezieht sich auf die Entfernung von Kali und Ammonsalzen, und wird durch Zusetzen von soviel schwefelsaurer Thonerde bewerkstelligt, als erforderlich, um mit dem vorhandenen Kali und Ammon Alaun zu bilden. Statt reiner schwefelsaurer Thonerde kann das Gemisch von schwefelsaurer Thonerde und Phosphorsäure, das durch Behandlung von Phosphaten mit Schwefelsäure resultirt, verwendet werden. Ueberschuss von Thonerde bringt man durch Kalk fort, etwaigen Ueberschuss von letzterem durch Kohlensäure.

2096. H. A. Bonneville, London. (Für Gueriero, Cadoux und O'Connel Paris.) „Strassenpflaster.“

Datirt 9. August 1871.

Eine nach Verschiedenheit des Klimas wechselnde Mischung von Bitumen, Asphalt und feuerfestem Thon.

2101. C. P. Matthews, Grantham, England. „Bierbrauerei.“

Datirt 10. August 1871.

Wasser, bevor man es zum Maischen des Malzes verwendet, wird mit Holzkohle gekocht, von der man auf etwa 3 Theile Malz 1 Theil nimmt, und dann filtrirt.

2109. J. Backett und I. I. Cam, Worcester. „Behandlung von Cloakenstoffen.“

Datirt 22. August 1871.

Die Cloakenflüssigkeit wird durch auf- und absteigende Filtration von den festen Partikeln befreit, das Filtrat durch Stehenlassen in Reservoirs noch weiter

gereinigt, und dann in geschlossenen Pfannen eingedampft. Das Heitzen der Pfannen geschieht durch Kalköfen, in denen der zum Deodorisiren erforderliche Kalk gebrannt wird.

2122. J. Young, Limefield, Schottl. „Darstellung von Soda.“

Datirt 11. August 1871.

Kochsalz wird zerlegt und in Soda übergeführt durch sesqui-kohlensaures Ammoniak.

2123. J. Young, Limefield, Schottl. „Behandlung von Kohlenwasserstoffölen.“

Datirt 11. August 1871.

Die Oele werden in geeigneten thönernen Gefässen mit Salzsäuregas behandelt. Das Gas wird so lange eingeleitet, als es noch absorbiert wird. Die Flüssigkeit wird nun einige Zeit der Ruhe überlassen, dann von dem mit der Salzsäure gebildeten Niederschlag getrennt und schliesslich destillirt.

2134. J. Anderson, Newbuildings, Irland. „Reduction verschiedener Metalloxyde.“

Datirt 14. August 1871.

Hat Bezug auf ältere Specifications und handelt hauptsächlich von der Anordnung der Flammenöfen. Die Erze werden vorläufig erhitzt durch die aus dem Brennmaterial entweichenden Gase.

2140. J. I. Lupton, Richmond. „Behandlung von Cloakenstoffen.“

Datirt 15. August 1871.

Zusatz von Kohle und ein wenig phosphorsauren Kalk, und filtriren. Das Filtrat ist frei von den schädlichen organischen Substanzen; die Kohle hat dieselben zurückgehalten.

2146. E. W. Newton, London. (Für R. B. Fitto, Philadelphia.) „Behandlung von Getreidekörnern.“

Datirt 15. August 1871.

Das Korn wird in ein Netz von Eisendrath gebracht und dieses in einen Cylinder kochenden Wassers gehängt. Nach einiger Zeit wird das Wasser durch einen Hahn abgelassen und erhitzte Luft in den Cylinder geleitet, bis das Korn dürr getrocknet worden. Schadhaf gewordenes Getreide kann auf diese Weise wieder in genesbaren Zustand übergeführt werden. Getreide, das rein und unverdorben, braucht man nur mit heisser Luft, nicht mit Wasser, zu behandeln, bevor es dem Mahlen unterworfen wird, — man verwandelt hierdurch die Stärke in Dextrin und gewinnt so ein in diätetischer Beziehung besseres Mehl.

2158. C. Douglas, Glasgow, und D. M. Watson, Dundee.

„Schutz von Baumaterialien gegen Fäulniss u. s. w.“

Datirt 16. August 1871.

Steine, Ziegel, Holz und andere poröse Baumaterialien werden mit einer, Harz und ein Alkali enthaltenden Lösung überstrichen, und diesen Ueberzug, bevor er trocken geworden, bedeckt man mit einer Alaunlösung.

2169. W. Weldon, Putney. „Wiedergewinnung des Schwefels aus den Alkaliabfällen.“

Datirt 18. August 1871.

Man führt den Schwefel in den Abfällen mittelst Kohlenäure oder Wasserdampf in Schwefelwasserstoff über und behandelt diesen mit schwefliger Säure in Wasser,

oder mit einer Lösung eines Eisenoxydsalzes oder endlich mit Eisen- oder Mangan-
oxyd in Pulverform. Im Falle der Benutzung der zwei letztern Reagentien verbindet
man mit diesem Prozesse die Wiederbelebung derselben mittelst atmosphärischer Luft.

2170. W. Weldon, Putney. „Darstellung von Chlor.“

Datirt 27. August 1871.

Man leitet Salzsäuregas gemengt mit atmosphärischer Luft über mit Platin-
schwamm belegten Asbest, oder sonst einen porösen Körper, auf dem Platin nieder-
geschlagen worden.

2188. S. H. Emmens, London. „Künstliche Steine.“

Datirt 19. August 1871.

Verwitterter Granit wird in variirenden Verhältnissen mit Silicaten, Sulfaten,
Chloriden, Alkalien und Kalk, oder auch mit bituminösen Materialien gemengt.

2200. R. C. Moffat und A. Mc. Laren, Glasgow. „Behandlung
von Mineralölen.“

Datirt 22. August 1871.

Die Oele werden erst mit Salzsäure, dann mit Schwefelsäure behandelt. Der
durch die Salzsäure niedergedrissene Theer wird entfernt, das zurückbleibende Oel
mit Wasser gewaschen, und das Wasser vollständig abrinnen gelassen, bevor man
die Schwefelsäure zusetzt. Den durch Behandlung mit letzterer Säure resultirenden
Theer wäscht man aus und verdampft die Waschwasser, um die Schwefelsäure
wiederzugewinnen.

2202. J. Patterson, London. (Für G. A. Drummond, Montreal,
Canada.) „Reinigung von Zucker.“

Datirt 22. August 1871.

Zweck des Processes ist Eisen und andere Metalle aus dem Zucker fortzuschaffen.
Man erreicht dies durch Einfachschwefel-Calcium, — Barium oder — Strontium in
Verbindung mit schwefelsaurer Magnesia. Zur Zuckerlösung wird Kalkmilch bis zu
geringer alkalischer Reaction zugesetzt, dann trägt man das Sulfid, als Pulver oder
in Lösung, ein und durchrührt die Mischung, welche auf einer Temperatur von
40 bis 65° C erhalten wird. Wenn die Flüssigkeit hiernach ein mit einer Bleisalz-
lösung getränktes Papier schwärzt, so war die Menge des angewandten Sulfides
hinreichend, — wo nicht, muss mehr von demselben zugesetzt werden. Nach dem
Eintragen des Sulfides wird die schwefelsaure Magnesia zugesetzt (1½ Theile auf
1 Theil Sulfid), die Flüssigkeit erhitzt, filtrirt und das Filtrat der Raffination unter-
worfen.

2209. A. P. Price, London, und R. Irvine, Leith.

„Papierfabrikation.“

Datirt 28. August 1871.

Die Verbesserung besteht im Zusetzen von präcipitirtem kohlensaurem Kalk
zum Papierbrei. Die besten Verhältnisse sind 20 bis 40 Theile Kalk auf 100
Theile Brei.

2216. J. Anderson, Newbuildings, Irland. „Gewinnung der
Metalle aus verschiedenen Oxyden.“

Datirt 28. August 1871.

Handelt von der Construction der Oefen zum Reduciren der Oxyde. S. oben
Pat. 2184.

2219. R. W. Lake, London. (Für E. Prevost und V. Barjon, New. York.) „Verbesserte galvanische Zelle.“

Datirt 23. August 1871.

Die festen Elemente sind Zink und Kohle, die Flüssigkeit: Lösung von bichromsaurem Kali mit etwas Kalk und Schwefelsäure.

2222. A. M. Clark, London. (Für C. Dubois, Marseille.)

„Schutzanstrich.“

Datirt 24. August 1871.

Um Schiffsböden gegen Faulniss und Corrosion zu schützen wird der Anstrichfarbe eine Mischung von Theerölen und arsensaurem Quecksilber beigemischt.

2225. L. Pasteur, Mitglied *des Institut de France*, Paris.

„Verbessertes Bierbrauen.“

Datirt 24. August 1871.

Das Kühlen der Würze, wie solche vom Kochen kommt, geschieht in mit Kohlensäuregas erfüllten, geschlossenen Kufen, welche von aussen durch fliessendes Wasser abgekühlt werden. Wenn die Würze kalt geworden, wird die Gährung in derselben eingeleitet, und während des Gährungsprozesses lässt man kleine Mengen von Luft, welche behufs Zerstörung der atmosphärischen Keime glühende Röhren passirt hat, in die Gefässe treten.

Nächste Sitzung: Montag, 22. April.

Berichtigungen.

In No. 5.

Seite 188, Zeile 8 u. 9. lies: dieselbe statt: die halbe.

- 184, - 14. v. u. lies: (NO, O) statt: (N, O).

In No. 6.

Seite 267, Zeile 10 v. u. lies: $C_6 H_3 Br \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} \right.$

statt: $C_6 H_3 Br \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ C_2 H_7 \end{array} \right.$

- 300, - 1 v. o. lies: „Lancet“ statt: „Lamet“.

- 301, - 9 v. o. lies: „Pflastermaterial“ statt: „Papierbrei“.

- 302, - 6 v. o. lies: „Leeds“ statt: „Leads“.

Sitzung vom 22. April 1872.

Präsident: Hr. H. Wichelhaus.

Nach erfolgter Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden zu auswärtigen Mitgliedern der Gesellschaft gewählt

die Herren:

P. von Rakowski, Erlangen.

Gustav Rieck, Pest.

Mittheilungen.

93. **C. Scheibler: Ueber die Löslichkeit des Zuckers in Alkohol-Wasser-Mischungen verschiedener Concentration und bei verschiedenen Temperaturen.**

(Vorgetr. vom Verf.)

Da es, wie ich später zeigen werde, für verschiedene Untersuchungen nützlich ist, die Löslichkeit des reinen Zuckers in Alkohol von verschiedener Stärke zu kennen, so führte ich unter freundlicher Mitwirkung eines Schülers meines Laboratoriums, des Hrn. Eugen von Rheinbott aus Petersburg, die hierzu erforderlichen Bestimmungen für drei verschiedene Temperaturen aus, wobei die nachstehenden Resultate erhalten wurden.

Zur Ausführung der Versuche wurden Wasser-Alkohol-Mischungen hergestellt, welche genau 10, 20, 30 u. s. w. bis 97,4 Volumprocente Alkohol enthielten, und wurde auch reines Wasser (0procentige Lösung) verwendet. Als Zucker diente eine sehr reine, gepulverte und sorgfältig getrocknete Raffinade. Diese wurde in genügender Menge in gut verschliessbare Glasgefässe gebracht, die Gefässe dann mit den betreffenden Alkoholflüssigkeiten nahezu angefüllt und die Sättigung der Flüssigkeit mit Zucker durch sehr häufiges Schütteln während mehrerer Tage erzielt. Die Lösungen der Versuchsreihe A. blieben hierbei dauernd in Eis gestellt, die der Versuchsreihe B. befanden sich in einem Raume, dessen Temperatur nur wenig über und unter $+14^{\circ}$ Cels. schwankte und die der Reihe C. standen in einem

A. Auflöslichkeit des Zuckers in Wasser-Alkohol-Mischungen
bei 0° Celsius.

Gehalt des Lösungs- mittels an Alkohol- Volum Proc.	Spec. Gew. bei + 17½° C.		Entsprechen- der Zucker- gehalt nach Brix in Proc.	In 100 O.-O. der ursprüng- lichen Lösung sind Zucker enthalten in Grammen		Abweichung
	der alkoholischen Zuckerlösung	der wässerigen Zuckerlösung		gefunden	durch Interpolation	
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
0	1,3248	1,8198	64,99	85,8	85,8	0
5	—	—	—	—	82,4	
10	1,2991	1,8017	61,99	80,7	79,4	— 1,3
15	—	—	—	—	76,5	
20	1,2860	1,2782	58,01	74,2	73,4	— 0,8
25	—	—	—	—	69,8	
30	1,2293	1,2468	52,52	65,5	66,0	+ 0,5
35	—	—	—	—	61,6	
40	1,1823	1,2147	46,69	56,7	56,7	0
45	—	—	—	—	51,6	
50	1,1294	1,1745	39,04	45,9	45,7	— 0,2
55	—	—	—	—	39,6	
60	1,0500	1,1258	29,20	32,9	32,9	0
65	—	—	—	—	25,6	
70	0,9721	1,0699	16,97	18,2	17,8	— 0,4
75	—	—	—	—	11,2	
80	0,8931	1,0247	6,24	6,4	6,4	0
85	—	—	—	—	2,7	
90	0,8369	1,0027	0,70	0,7	0,7	0
95	—	—	—	—	0,2	
97,4	0,8062	1,0003	0,08	0,08	0,08	0
100	—	—	—	—	0,00	

B. Auflöslichkeit des Zuckers in Wasser-Alkohol-Mischungen
bis +14° Celsius.

Gehalt des Lösungs- mittels an Alkohol- Volum-Proc.	Spec. Gew. bei +17½° C.		Entsprechen- der Zucker- gehalt nach Brix in Proc.	In 100 C.-C. der ursprüng- lichen Lösung sind Zucker enthalten in Grammen		Abweichung
	der alkoholischen Zuckerlösung	der wässerigen Zuckerlösung		gefunden	durch Interpolation	
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
0	1,3258	1,3258	65,97	87,5	87,5	0
5	—	—	—	—	84,2	
10	1,3000	1,3045	62,46	81,5	81,0	-0,5
15	—	—	—	—	78,1	
20	1,2662	1,2798	58,20	74,5	74,9	+0,4
25	—	—	—	—	71,5	
30	1,2327	1,2555	54,06	67,9	67,7	-0,2
35	—	—	—	—	63,8	
40	1,1848	1,2193	47,54	58,0	58,4	+0,4
45	—	—	—	—	52,9	
50	1,1305	1,1792	39,95	47,1	47,1	0
55	—	—	—	—	40,7	
60	1,0582	1,1297	30,01	33,9	33,9	0
65	—	—	—	—	26,6	
70	0,9746	1,0722	17,50	18,8	18,7	-0,1
75	—	—	—	—	11,7	
80	0,8953	1,0256	6,46	6,6	6,7	+0,1
85	—	—	—	—	3,2	
90	0,8376	1,0036	0,93	0,9	0,9	0
95	—	—	—	—	0,4	
97,4	0,8082	1,0014	0,36	0,36	0,36	0
100	—	—	—	—	0,20	

C. Auflöslichkeit des Zuckers in Wasser-Alkohol-Lösungen
bis + 40° Celsius.

Gehalt des Lösungs- mittels an Alkohol- Volum Proc.	Spec. Gew. bei + 17½° C.		Entsprechen- der Zucker- gehalt nach Brix in Proc.	In 100 C.-C. der ursprüng- lichen Lösung sind Zucker enthalten in Grammen		Abweichung
	der alkoholischen Zuckerlösung	der wässrigen Zuckerlösung		gefunden	durch Interpolation	
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
0		1,3879	75,78	105,2	105,2	0
5		—	—	—	100,7	
*10		1,3539	70,48	95,4	96,7	+ 1,3
15		—	—	—	93,1	
*20		1,3347	67,40	90,0	89,7	- 0,3
25		—	—	—	86,6	
*30	Konnte nicht bestimmt werden.	1,3072	62,90	82,2	83,3	+ 1,1
35		—	—	—	79,4	
40		1,2810	58,49	74,9	74,9	0
45		—	—	—	69,6	
50		1,2392	51,16	63,4	63,6	+ 0,2
55		—	—	—	57,1	
60		1,1897	41,98	49,9	50,0	+ 0,1
65		—	—	—	41,3	
70		1,1203	28,04	31,4	31,4	0
75		—	—	—	21,4	
80	1,0513	12,66	13,3	13,1	- 0,2	
85	—	—	—	6,6		
90	1,0087	2,23	2,3	2,3	0	
95	—	—	—	0,6		
97,4	1,0019	0,50	0,5	0,5	0	
100	—	—	—	0,4		

Wasserbade, dessen Temperatur beständig auf $+40^{\circ}$ Cels. erhalten wurde.

Die Untersuchung der so erzielten gesättigten alkoholisch-wässrigen Zuckerlösungen geschah in folgender Weise:

Die klaren Flüssigkeiten wurden zunächst von dem ungelösten Zuckerüberschuss abgegossen, dann genau auf die Temperatur $+17\frac{1}{2}^{\circ}$ Cels. gestellt und ihr spezifisches Gewicht genau bestimmt. Nur bei der Versuchsreihe C. musste dies unterbleiben, weil einzelne dieser Lösungen nicht auf $17\frac{1}{2}^{\circ}$ C. abgekühlt werden konnten, ohne Zuckerkrystalle abzusetzen. Die vorstehenden 3 Tabellen enthalten in den Spalten 1 die benutzten Alkohol-Wassermischungen nach Volumprocenten aufgeführt und in den Spalten 2 die gefundenen spezifischen Gewichte der alkoholischen Zuckerlösungen.

Behufs Ermittlung des Zuckergehalts dieser letzteren wurden je 50 Cub.-Cent. davon im Wasserbade bis zur Verflüchtigung sämtlichen Alkohols verdampft, die Rückstände mit Wasser aufgenommen und abermals genau wieder auf das ursprüngliche Volum von 50 C.-C. bei $17\frac{1}{2}^{\circ}$ C. gebracht und die spezifischen Gewichte dieser nunmehr rein wässrigen Lösungen bestimmt. Diese spezifischen Gewichte finden sich in den Spalten 3 verzeichnet und aus denselben ergaben sich dann die den Lösungen entsprechenden procentischen Zuckermengen nach den bekannten Brix'schen Tabellen*), welche in den Spalten 4 aufgeführt sind.

Die Versuche jeder Reihe wurden zu gleicher Zeit in Angriff genommen und hinter einander durchgeführt, mit Ausnahme derjenigen der Reihe C, welche mit einem (*) versehen sind. Diese sind später besonders wiederholt worden, da die ersten Löslichkeitsbestimmungen augenscheinlich mit einem Fehler behaftet sein mussten, wie die graphische Interpolation unschwer ersehen liess.

Aus den Procentwerthen P der Spalten 4 und den zugehörigen Dichtigkeiten D der wässrigen Lösungen, welche in den Spalten 3 verzeichnet sind, konnte man nun die Zuckermengen nach Grammen durch Rechnung feststellen, welche in einem beliebigen Volum V der ursprünglichen Wasser-Alkoholmischung gelöst enthalten waren. Diese Mengen M findet man nämlich nach der Formel:

$$\frac{P \times D \times V}{100} = M.$$

Die hiernach für $V = 100$ Cub.-Cent. berechneten Zuckermengen sind in den Spalten 5 angegeben.

Ich habe versucht, die Abhängigkeit dieser letzteren Zuckerge-

*) M. s. Mateczek, Zeitschr. des Ver. f. Rübenzucker-Industrie Bd. XV. S. 588, und Scheibler ebendas. Bd. XX. S. 269 ff.

wichte von dem Alkohol- resp. Wassergehalte des benutzten Lösungsmittels durch eine Gleichung festzustellen; fand aber bei näherer Betrachtung, dass hierbei eine sehr complicirte Gleichung 4. oder 5. Grades sich ergeben und diese in ihrer Anwendung mühevollere Berechnungen verursacht haben würde. Statt dessen habe ich mich der leichteren graphischen Interpolation bedient, indem ich die Alkohol-Volumprocente der benutzten Lösungen (Spalten 1) einerseits und die Zuckermengen nach Grammen für 100 C.-C. der Lösungen (Spalten 5) andererseits auf ein Coordinatensystem bezog, wobei die Taf. III. abgebildeten mittleren Curven erhalten wurden. Die auf dieser Tafel verzeichneten drei Curven weichen meist nur sehr wenig von den Beobachtungsergebnissen ab, und geben durch ihren regelmässigen Verlauf und ihren Parallelismus Zeugnis von der Sorgfalt, welche bei der Untersuchung angewendet worden ist. Diese mittleren Curven, welche die wahrscheinlichen Beobachtungsfehler möglichst ausschliessen, bezeichnen nun die Löslichkeit des Zuckers in den bezüglichen alkoholischen Flüssigkeiten genauer als die directen Versuche. Aus denselben kann man für jede beliebige Wasser-Alkoholmischung die zugehörige Zuckermenge für die gewählten drei Temperaturen mit grosser Zuversicht und genügend genau ersehen, auch würde man erforderlichenfalls für jede andere Temperatur durch proportionale Interpolation einer neuen Parallelcurve die Zuckermengen annähernd erfahren können, welche bei dieser Temperatur im Maximum aufgelöst werden.

Für Flüssigkeiten von einem von 5 zu 5 Procent steigenden Alkoholgehalt finden sich die aus den Curven abgelesenen Zuckermengen in den Spalten 6 verzeichnet und sind diese Mengen, wie bemerkt, mit Wahrscheinlichkeit richtiger, als die direct gefundenen der Spalten 5. Sie weichen übrigens, wie die Differenzen in den Spalten 7 zeigen, von den Versuchsergebnissen nur um solche Grössen ab, wie sie bei derartigen Arbeiten füglich nicht kleiner erwartet werden können. Je wasserreicher übrigens die Lösungsflüssigkeiten waren, je grösser sind diese Differenzen, was nicht auffallen kann, da bei denselben die unvermeidlichen kleinen Temperaturschwankungen während der Versuche von grösserem Einfluss sein mussten, als bei den wasserärmeren oder alkoholreicheren Lösungen.

Die Curven haben eine bemerkenswerthe, nicht uninteressante Krümmung. Von der Vorstellung ausgehend, dass bei der Auflösung des Zuckers in den alkoholischen Flüssigkeiten, möglicherweise lediglich die in den letzteren enthaltenen Wassermengen diese Auflöslichkeit des Zuckers bewirken, während der absolute Alkohol sich nicht dabei betheiligt, habe ich für die den Temperaturen $+14^{\circ}$ u. $+40^{\circ}$ Cels. entsprechenden Versuchsreihen die Zuckermengen berechnet, welche gelöst hätten werden müssen, falls nur der Wassergehalt der Lösungen zur Wirkung gekommen wäre. Diese Zuckermengen sind

für die entsprechenden Curven als wenig gekrümmte Curven in punktirten Linien auf der Taf. III. angegeben. Durch Vergleich derselben mit den eigentlichen Löslichkeitscurven ergibt sich jedoch, dass die alkoholärmeren Flüssigkeiten mehr Zucker zu lösen vermögen, als das in den Flüssigkeiten enthaltene Wasser für sich allein auflösen würde, während bei den alkoholreichen Flüssigkeiten die umgekehrte Erscheinung auftritt. Im ersteren Falle also, so muss angenommen werden, wirkt der vorhandene verdünnte Alkohol, indem er das Flüssigkeitsquantum vermehrt, als Lösungsmittel mit, während er im letzteren Falle der Auflösung des Zuckers hinderlich ist, wahrscheinlich weil er eine stärkere Verwandtschaft zu dem Wasser ausübend, dieses bindet, so dass es nicht oder nur wenig lösend wirken kann. Beide Curvenpaare zeigen daher einen Kreuzungspunkt, der bei der Lösungscurve für $+40^{\circ}$ C. ziemlich genau bei 66 procentigem, für die Curve von $+14^{\circ}$ C. gerade bei 50 procentigem Alkohol liegt. Der Temperatureinfluss verschiebt also diesen Wendepunkt für die Löslichkeit so, dass das Wasser in seinem Lösungsvermögen zu Zucker mit zunehmender Temperatur mehr Einfluss dem Alkohol gegenüber gewinnt. Eine bei 14° C. mit Zucker gesättigte Lösung aus reinem Wasser bleibt also eben noch gesättigt, wenn man sie mit dem gleichen Volum absoluten Alkohols sorgfältig vermischt, sobald dann aber mehr Alkohol zugesetzt wird, muss Zucker ausfallen oder auskristallisieren. Weiter zeigen die Curven, dass ein völlig absoluter Alkohol keinen oder fast keinen Zucker zu lösen vermag, was übrigens schon aus früheren Untersuchungen bekannt ist, sowie dass überhaupt das Zuckerlösungsvermögen von Alkohol über 90 Proc. sehr gering ist. Ferner ergibt die vorliegende Untersuchung auf's Neue, dass eine bei mittlerer Temperatur gesättigte rein wässrige Lösung nahezu aus einem Drittel Wasser und zwei Dritteln Zucker besteht. Der Procentgehalt der Wasserlösungen (0 Proc.) wurde nämlich (laut Spalten 4) gefunden:

Löslichkeit bei 0° C.	=	64,99	oder	65	Proc.
-	-	14°	-	=	65,97 - 66 -
-	-	40°	-	=	75,78 - $75\frac{1}{2}$ -

Für die Löslichkeit des Zuckers in Wasser bei verschiedenen Temperaturen kann man hiernach durch Interpolation folgende wenigstens bis $+40^{\circ}$ C. annähernd-richtige Tabelle entwerfen.

Temperatur Celsius	Gelöster Zucker Proc.	Temperatur Celsius	Gelöster Zucker Proc.
0	65,0	30	69,8
5	65,2	35	72,4
10	65,6	40	75,8
15	66,1	45	79,2
20	67,0	50	82,7
25	68,2		

Anderweitige Beziehungen wird man unschwer aus den Curven herzuleiten vermögen, sobald man durch specielle Untersuchungen dazu veranlasst, sich derselben bedienen will. So z. B. wird die Curve für die mittlere Lufttemperatur $+ 14^{\circ}$ C., oder besser die für 0° C. mitunter für Liqueurfabrikanten von Nutzen sein können, weil aus derselben ersehen werden kann, wie viel Zucker eine alkoholische Flüssigkeit von bekannter Stärke im Maximum in Lösung zu halten vermag.

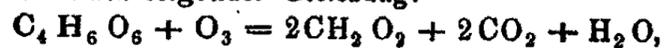
94. Anton Fleischer: Ueber die Einwirkung des übermangansauren Kalis auf Weinsäure.

(Auszug aus dem ungarischen in der Akademie der Wissenschaften gehaltenen Vortrage.)

(Eingegangen am 21. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Werden organische Säuren mit übermangansaurem Kali in saurer oder alkalischer Lösung behandelt, so werden sie bekanntlich entweder theilweise oder auch ganz verbrannt, in ersterem Falle Nebenprodukt bildend.

Wird z. B. Weinsäure mit übermangansaurem Kali behandelt, so entsteht nach Pean de St. Gilles, falls die Oxydation bei Gegenwart einer Mineralsäure geschieht, neben den Verbrennungsprodukten Ameisensäure nach folgender Gleichung:



in alkalischer Lösung wird auch die gebildete Ameisensäure verbrannt*).

Es lag nahe, die Oxydationserscheinungen ohne jedweden Zusatz einer Säure oder Alkalis zu untersuchen, wozu mich in erster Linie der Umstand bewog, dass sich möglicherweise ein Mangansalz der Weinsäure erhalten liesse, was um so interessanter wäre, da bis jetzt

*) Ann. de Chim. et Phys. 1859 p. 398.

wenigstens, nach der mir zugänglichen Literatur, die Existenz des weinsauren Manganoxyduls als zweifelhaft angesehen werden muss^{*)}. Schon die ersten Versuche zeigten, dass sich in der That mit der grössten Leichtigkeit ein weinsaures Mangansalz bildet, und dass der Verlauf der betreffenden Reaction leicht präcisirt werden kann.

Wird zu einer wässerigen Weinsäurelösung übermangansaures Kali hinzugefügt, so wird die rothgefärbte Lösung in der Kälte schwierig, beim Erhitzen aber sogleich entfärbt; beim fortwährenden Hinzufügen des übermangansauren Kalis wird schliesslich die Bildung eines Niederschlages bemerkt, welcher zuerst weiss, dann stark rosenroth und bei weiterem Zusatz von Chamäleonlösung bräunlich wird. Wie ich mich im Verlaufe der Untersuchung überzeugte, stammt die weisse Farbe des zuerst sich bildenden Niederschlages von beigemengtem saurem weinsaurem Kali, sich bildend, indem überschüssige Weinsäure vorhanden war; während die bräunliche Farbe von MnO_2 herrührt, durch die Einwirkung der zuletzt überschüssigen Chamäleonlösung.

Beide störende Umstände können aber vermieden werden, wenn die Lösung einer abgewogenen Menge Weinsäure zu der des übermangansauren Kalis so lange hinzugefügt wird, bis die Lösung entfärbt wird.

Was nun die quantitativen Verhältnisse dieser Reaction betrifft, so habe ich dieselben derart ermittelt, dass ich Weinsäurelösung von bekanntem Gehalte mit Chamäleonlösung von bekanntem Titre, so lange versetzte, bis sich der Niederschlag resp. Flüssigkeit ganz schwach bräunlich färbte von eben sich bildendem MnO_2 .

Indem ich die Oxydation ohne Säurezusatz ausführte, fand ich, dass die nämliche Quantität Weinsäure die Hälfte der bei Säurezusatz verbrauchten Chamäleonmenge, zur Beendigung der Reaction, erforderte.

Aus zahlreichen Versuchsreihen will ich hier folgende mittheilen:

5 CC. einer Weinsäurelösung bedurften ohne Säurezusatz

19,5 CC. einer Chamäleonlösung,

5 CC. einer Weinsäurelösung mit Säurezusatz

39 CC. derselben Chamäleonlösung.

Was nun die Eigenschaften des bei dieser Reaction gebildeten weinsauren Manganoxyduls betrifft, so ist es in feuchtem Zustande stark rosenroth, beim Trocknen über Schwefelsäure wird es bedeutend blässer, bei 100° oder höherer Temperatur fast farblos. In kaltem Wasser ist es wenig, in heissem etwas mehr löslich. Nach zwei Versuchen lösen

1000 Th. heissen Wassers im Mittel 2,17 Th. Mangansalz.

^{*)} Siehe Gmelin's Handbuch d. Chem. Bd. II. S. 404.
Handwörterb. d. Ch. Bd. 9. S. 656.
Gerhardt, Chimie org. Bd. 2. S. 28.

Aus der siedend heissen Lösung scheidet sich auch beim längeren Stehen nichts ab, wird sie aber mit Alkohol bis zu beginnender Trübung versetzt, so scheiden sich nach einiger Zeit kleine harte Krystalle aus.

Die Angabe in Gmelin's Handbuche Bd. II. S. 464 (auch Handwörterb. d. Chem. etc.), wonach das Salz durch kochendes Wasser Zersetzung erleidet, indem ein basisches Salz zurückbleibt, während ein saures in Lösung geht, habe ich folglich nicht bestätigt gefunden; im Gegentheil habe ich das neutrale Salz auf diese Weise aus der Lösung vollkommen rein erhalten.

In Mineralsäuren ist es vollkommen und leicht löslich.

Weil das durch die obige Reaction erhaltene Salz Spuren von niedergefallenem MnO_2 enthielt, wurde es, wie oben angegeben, gereinigt resp. umkrystallisirt und die Weinsäure durch qualitative Reaction zur Evidenz festgestellt; dennoch glaubte ich nur die quantitative Bestimmung des Mangans ausführen zu müssen.

Ich führe folgende Versuchsergebnisse an:

0,7052	weins. Manganoxydul	gaben	0,2658	Mn_3O_4	=	27,17	pCt. Mn.
0,5306	"	"	0,1990	"	=	27,04	"
0,7488	"	"	0,2810	"	=	27,05	"
0,5264	"	"	0,1978	"	=	27,09	"

Die theoretisch berechneten Procente aus der Formel



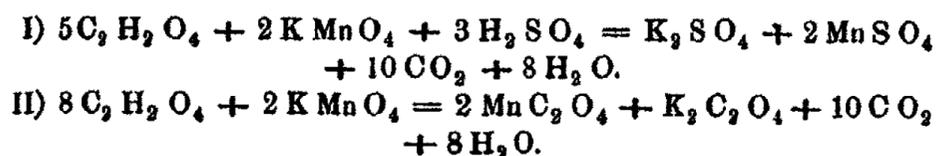
Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle ergaben bei 100—150° getrocknet 14,17 pCt. H_2O , die nach der Formel $C_4H_4MnO_6, 2H_2O$ berechnete Menge ist 15,06 pCt. H_2O .

Das so erhaltene Salz ist also neutrales weinsaures Manganoxydul. Ich versuchte nun durch Kochen dieses Salzes mit Weinsäure ein saures Salz zu erhalten. In Weinsäure ist das neutrale Salz löslich; die Lösung mit Alkohol versetzt, liess einen weissen flockigen Niederschlag fallen. Die analytischen Resultate ergaben aber, dass es unverändertes neutrales Salz war.

Wird Oxalsäure mit übermangansaurem Kali ohne Säurezusatz behandelt, so werden gleiche Erscheinungen beobachtet wie bei der Weinsäure. Die quantitativen Verhältnisse ergeben sich hier wie folgt.

5 CC.	Norm. Oxalsäure	erfordern mit Säurezusatz	8,25 CC.	einer Chamäleonlösung,
5 CC.	"	"	ohne Säure	5,25 CC. derselben Chamäleonlösung.

Beide Reactionen sind durch folgende Gleichungen erklärt:



Da das oxalsaure Manganoxydul hinreichend bekannt ist, habe ich das erhaltene Salz nicht näher untersucht.

Die Citronensäure ähnlich wie die vorhergehenden ohne Säurezusatz mit Chamäleonlösung behandelt, wird auch nur theilweise verbrannt, ohne dass sich dabei aber ein unlösliches Salz ausschiede. Während nach Pean de St. Gilles bei der Oxydation mit Säurezusatz sich Aceton bildet, welches leicht durch den Geruch erkennbar ist, konnte ich ohne Säure, übrigens ähnlich operirend, keinen Aceton-Geruch erkennen.

Die quantitativen Bestimmungen ergaben, dass ohne Säure dieselbe Menge Chamäleonlösung genau viermal soviel Citronensäure zur Beendigung der Reaction bedarf, als bei Zusatz einer Mineralsäure. Da die nach der vollendeten Einwirkung bleibende Flüssigkeit nach dem Abdampfen keine Krystalle lieferte, sondern eine braune syrupöse Masse zurückblieb, die nach längerem Stehen über Schwefelsäure zu einer gummiähnlichen Masse austrocknete, so unterliess ich die nähere Untersuchung derselben.

Pest, im April, Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Than.

95. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.

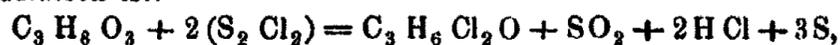
(Eingegangen am 22. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

I. Ueber Dichlorhydrin.

In den letzten Heften dieser Berichte sind von mehreren Seiten Notizen über Dichlorhydrin und Derivate desselben mitgetheilt worden, die mich veranlassen, eine Reihe von Untersuchungen, welche über den gleichen Gegenstand während dieses Winters im hiesigen Laboratorium von mir in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Nahmacher ausgeführt wurden, im Folgenden der Gesellschaft vorzulegen. —

Was zunächst die Darstellung des Dichlorhydrins anbetrifft, so ist unzweifelhaft die von Carius herrührende Methode, durch Behan-

deln von Glycerin mit Chlorschwefel, die empfehlenswerthe, insofern sie leicht und einfach gestattet, grössere Mengen im vollkommen reinen Zustande zu erhalten; und zwar, je wasserfreier das zur Reaction gebrachte Glycerin ist, desto glatter und ergiebiger verläuft dieselbe. Wir verwandten stets Glycerin, das so weit abgedampft war, bis ein in der Flüssigkeit liegendes Thermometer 195° C. zeigte, und um von diesem Material 1 Gewichtstheil vollständig zu zersetzen, fanden wir dann auf dem Wege des Versuchs etwa 2½ Gewichtstheile Chlorschwefel erforderlich. Diese Zahlen entsprechen etwa dem Verhältniss von 1 Mol. Glycerin auf 2 Mol. Chlorschwefel (S₂ Cl₂), so dass die Bildung des Dichlorhydrins nach der folgenden Gleichung aufzufassen ist:



wobei jedoch zu bemerken ist, dass sich stets, wie das schon Carius angegeben hat, als Nebenprodukte schwefelhaltige Körper in nicht unbedeutlicher Menge bilden und dass bei Weitem nicht die, dem Glycerin entsprechende theoretische Ausbeute an Dichlorhydrin erhalten werden kann; der ausgeschiedene Schwefel stimmt dagegen mit der theoretischen Berechnung fast genau überein, denn in 2 mit je 200 Grm. Glycerin und 500 Grm. Chlorschwefel quantitativ ausgeführten Versuchen wurden 180 und 182 Grm. Schwefel gefunden, während die Berechnung nach obiger Gleichung 177,7 Grm. verlangt. — Die Ausbeute aus 200 Grm. Glycerin beträgt in der Regel nur 150—160 Grm. reines Dichlorhydrin. —

Die von Hrn. Watt in seiner Notiz im Heft No. 6, V. Jahrg. (S. 258) angeführte Oxydation des Dichlorhydrins mittelst Chromsäure hat Hr. Dr. Nahmacher vor einiger Zeit ebenfalls studirt: namentlich wenn man zu dem Dichlorhydrin die noch warme Mischung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure tropfenweise einträgt, tritt die stechend riechende, die Augen noch empfindlicher wie Acrolein reizende Verbindung in grösserer Menge auf. Dieselbe in reinem Zustande abzuscheiden, ist uns bis jetzt noch nicht gelungen, da sie in Wasser löslich ist und diese Lösung von jeder weiteren Manipulation abschreckt.

Nach den Angaben von Borsche und Fittig (Ann. Chem. Pharm. CXXXIII, 114) besitzt das reine, bei 120° siedende Dichloraceton, welches durch Einwirkung von Chlor auf Aceton erhalten wird, den stechenden Geruch nicht mehr, sondern einen angenehmen ätherartigen Geruch. Ich glaube deshalb, und dafür sprechen auch theoretische Erwägungen, dass der bei unserer Reaction auftretende Körper, wenn er die Zusammensetzung des Dichloracetons besitzt, mit dem von Fittig entdeckten Dichloraceton nicht identisch ist — letzterem wird die Constitution:

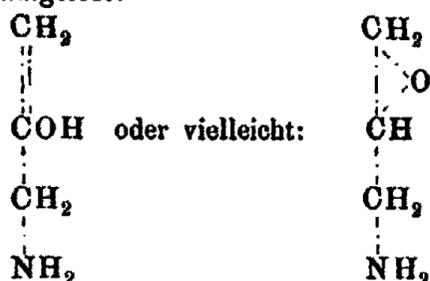


zukommen. — Bei tiefer gehender Oxydation des Dichlorhydrins entsteht unzweifelhaft Chloressigsäure und daneben Chlorwasserstoff und Kohlensäure (Ameisensäure liess sich noch nicht mit Sicherheit nachweisen). Die Menge der entstehenden Chloressigsäure ist eine so bedeutende, dass sich diese Methode zur Darstellung dieser Säure im reinen Zustande zu empfehlen scheint: man braucht nach beendeter Reaction die erkaltete Flüssigkeit nur mit Aether auszuschütteln, und die nach dem Verdunsten des letzteren bleibende Masse mit kohlen-saurem Blei zu neutralisiren, um aus der heiss filtrirten Lösung beim Erkalten reines chloressigsäures Blei in perlmutterglänzenden Krystallblättchen zu erhalten. Diese Krystalle, noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt, ergaben bei der Analyse: 17,8 pCt. Chlor und 52,4 pCt. Blei — die Berechnung erfordert 18,1 pCt. Chlor und 52,5 pCt. Blei. Das Salz, mit conc. Schwefelsäure übergossen, lässt den Geruch der Chloressigsäuredämpfe so characteristisch erkennen, dass eine Elementaranalyse überflüssig erscheinen musste. —

Hrn. Dr. Nahmacher ist es ferner gelungen, das Dijodhydrin, an dessen Existenz man bis jetzt zu zweifeln pflegte, durch Umsetzung von Dichlorhydrin mit Jodkalium darzustellen. Dichlorhydrin wird mit einer grössern als der äquivalenten Menge Jodkalium und soviel Wasser, als zur vollständigen Lösung beider Körper nöthig ist, in Röhren eingeschmolzen und diese 12—14 Stunden lang im Salzbad erhitzt. Dabei scheidet sich eine immer mehr zunehmende Menge eines schweren, durch Jod braun gefärbten Oeles ab, während auch die wässrige Lösung eine röthliche Jodfärbung annimmt. Das von der letzteren getrennte Oel kann durch Schütteln mit Quecksilber bis zur hellgelben Farbe vom freien Jod befreit werden: Da jedoch ein Theil des hierdurch gebildeten Jodquecksilbers von dem Oel gelöst gehalten wird, so bewirkt man die Entfernung des freien Jodes besser durch wiederholtes Schütteln mit ganz schwachem Schwefelwasserstoffwasser, wobei noch der Vortheil erzielt wird, dass auch die letzten Spuren von Dichlorhydrin, die dem Dijodhydrin etwa anhängen, von dem Wasser gelöst werden. Das so gereinigte Produkt lieferte nach dem Trocknen über Chlorcalcium bei der Analyse 80,67 pCt. Jod, während die Formel $\text{C}_3\text{H}_6\text{J}_2\text{O}$ 81,08 pCt. Jod verlangt. — Das Dijodhydrin ist ein schwach gelbgefärbtes, dickflüssiges Oel, von dem spec. Gew. 2,4 — beim Erkalten auf 16—20° unter 0 erstarrte es zu einer weissen, krystallinischen Masse. Es kann nicht

unzersetzt destillirt werden, sondern beim Erhitzen treten schon bei 70—76° dicke Joddämpfe auf, während sich zugleich der Geruch nach Acrolein in penetranter Weise zu erkennen giebt: daneben destillirt Wasser und, wie es scheint, Allylalkohol und Jodallyl über; aber auch ein Theil des Dijodhydrins geht immer unverändert in die Vorlage über, wenigstens zeigten sich, wenn das jeweilige Destillat, nach dem Entfernen des freien Jodes durch Schütteln mit Quecksilber, von Neuem der Destillation unterworfen wurde, noch bei zehnmalem Erhitzen dieselben Erscheinungen: Erst dann hörte die Bildung von Wasser und die Entwicklung von Joddämpfen auf. —

Hr. Nahmacher hat auch die Einwirkung von Ammoniak auf Dichlorhydrin und Dijodhydrin näher studirt: Für Dichlorhydrin ist es charakteristisch, dass verdünnte oder concentrirtere alkoholische Ammoniaklösungen ganz verschiedene Produkte liefern. Erhitzt man Dichlorhydrin mit einem Ueberschuss von wässrigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr, neutralisirt dann mit Salzsäure und dampft ein, so erhält man neben Salmiak ein unkrystallisirbares Salz, das man durch Ausziehen mit absolutem Alkohol von ersterem trennen kann. In ihm ist eine ölartige Base enthalten, wahrscheinlich das nämliche Glyceramin, das Berthelot und Luca aus Dibromhydrin erhalten haben. Allein die von jenen Chemikern angenommene Formel $C_3H_7NO_2$ ist für die von uns erhaltene Base jedenfalls nicht richtig: ihre Zusammensetzung scheint vielmehr der Formel C_3H_7NO , oder aufgelöst:

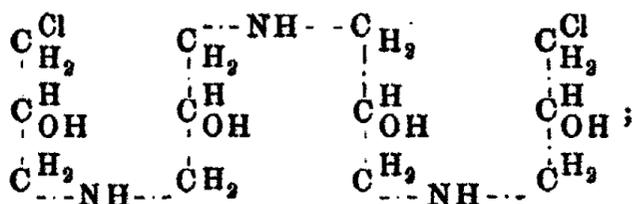


zu entsprechen; demnach wirkt das wässrige Ammoniak in doppelter Weise auf das Dichlorhydrin ein, nämlich einerseits demselben, ebenso wie Kalihydrat, ein Molekül Salzsäure entziehend, und andererseits ein Chloratom durch die Amidgruppe ersetzend. — Für diese Auffassung sprechen übrigens auch die Daten der von Berthelot und Luca (Ann. Chem. Pharm. Cl, 76) angegebenen Elementaranalysen. Sie fanden nämlich für das Platindoppelsalz:

	Berechnet:	
	$C_3H_7NO_2 PtCl_2$	$C_3H_7NO PtCl_2$
C = 13,0 pCt.	12,2 pCt.	13,6 pCt.
H = 2,9 -	3,3 -	2,8 -
N = 4,6 -	4,7 -	5,0 -
Pt = 32,9 -	33,3 -	35,4 -

Was die Platinbestimmung von Berthelot und Luca betrifft, so stimmt diese allerdings weniger auf unsere Formel, allein dem gegenüber fand Hr. Nahmacher in zwei Bestimmungen 35,5 pCt. und 35,2 pCt. Platin. — Im Uebrigen fanden wir die Angaben der HH. Berthelot und Luca über das Glyceramin mit den Eigenschaften unseres Amides übereinstimmend. — Die gleiche Reaction, nämlich die Bildung von Glycidamin, wie wir die Base, ihrer Zusammensetzung entsprechend, zu bezeichnen vorschlagen, tritt ein, wenn man Dichlorhydrin in einer schwach ammoniakalischen Alkohollösung erhitzt, oder wenn man in eine alkoholische Dichlorhydrinlösung Ammoniak einleitet, oder endlich wenn man Dichlorhydrin in ätherischer Lösung mit alkoholischem Ammoniak längere Zeit stehen lässt. — Ganz anders verläuft dagegen die Umsetzung, wenn man, mit Ammoniak nahezu gesättigten Alkohol und Dichlorhydrin in zugeschmolzenen Röhren erhitzt: Dann beginnt sich nach einiger Zeit in den Röhren neben Salmiakkrystallen eine amorphe, gallertartige Masse in immer zunehmender Menge abzuscheiden, und wenn man gerade auf 4 Moleküle Dichlorhydrin 9 Moleküle Ammoniak angewendet hat, so scheint nach mehrstündigem Erhitzen eine vollkommene, glatte Umsetzung erfolgt zu sein, da alles Ammoniak verschwunden ist und die, von den ausgeschiedenen Massen abgegossene Lösung mit neuem Ammoniak keine Reaction mehr giebt. Die neben Salmiak auf diese Weise gebildete Substanz ist in Wasser, Alkohol und Aether, und ebenso in Säuren, selbst in ganz concentrirten, vollkommen unlöslich und scheint identisch zu sein mit der von Reboul aus einfach chlorwasserstoffsäurem Glycidäther erhaltenen Verbindung (vergl. Ann. Chem. Pharm. Suppl. I, 224). Allein dieselbe ganz rein, namentlich frei von den letzten Spuren des anhängenden Salmiaks zu erhalten, ist sehr zeitraubend: denn wenn man Mengen von 15—20 Grm. 5—6 Tage lang ununterbrochen mit kaltem Wasser ausgewaschen hat, so zeigte das ablaufende Waschwasser noch immer deutliche Reaction auf Chlorammonium: Nur mit kleineren Quantitäten von 1—2 Grm. gelang es, innerhalb einiger Tage das Reinigen zu beenden: Kocht man mit Wasser oder wäscht man mit heissem Wasser aus, so quillt die Masse immer mehr auf und bildet zuletzt eine ganz durchsichtige, im Wasser kaum mehr erkennbare Gallerte derart, dass man dann 10—12 Grm., selbst bei Anwendung der Bunsen'schen Saugpumpe, kaum mehr auf einem grossen Trichter zu bewältigen im Stande ist. Beim Erhitzen im Luftbade auf 100° C. schwindet das Volum mehr und mehr, und zuletzt bleibt eine unverhältnissmässig geringe Menge einer gesinterten Masse, die feingepulvert, beim Zusammenkommen mit Wasser, in der Kälte langsam, in der Wärme schnell, wieder zu einer enormen

Gallerte aufquillt. Die mit der vollkommen gereinigten Substanz von Hrn. Dr. Nahmacher zahlreich ausgeführten Analysen führen zu der etwas complicirten Zusammensetzung $C_{12}H_{27}Cl_2N_3O_4$, die sich jedoch einfach zu der folgenden Structurformel auflöst:



demnach sind aus vier Molekülen Dichlorhydrin sechs Chloratome ausgeschieden, an deren Stelle, unter gleichzeitiger Bildung von sechs Molekülen Salmiak, drei zweiwerthige Imidgruppen, welche die Verbindung der vier Dichlorhydrinreste vermitteln, getreten sind: Wir nennen die Substanz einfach Chlorhydrinimid und ihre Entstehung wird durch die folgende Gleichung erläutert:



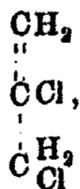
Nach diesem Schema müssten aus 10 Grm. Dichlorhydrin und 3 Grm. NH_3 6,7 Grm. Chlorhydrinimid entstehen, und in der That gelang es, in einem quantitativ durchgeführten Versuch, zu welchem 10 Grm. Dichlorhydrin und 80 C.-Centim. einer 3,9-procentigen alkoholischen Ammoniaklösung verwendet wurden, eine Ausbeute von 6,59 Grm. zu erhalten. In anderen Versuchen, bei denen die Ammoniaklösung nur 3-procentig war, wurden statt der berechneten Menge nur 4 bis 6 Grm. erzielt, während zugleich Glycidamin gebildet wurde, und als eine nur 2-procentige Ammoniaklösung zur Anwendung kam, fand gar keine Ausscheidung von Chlorhydrinimid statt. —

Bei der trocknen Destillation oder besser beim Erhitzen mit Kalk liefert das Chlorhydrinimid, allerdings unter bedeutender Verkohlung, neben Ammoniak ein gelbes basisches Oel, dessen Geruch lebhaft an den von Nicotin erinnert: Doch scheint dies Oel aus mehreren Basen zu bestehen, mit deren näherer Untersuchung Hr. Nahmacher gegenwärtig beschäftigt ist. —

II. Ueber Dichlorglycid.

In den diesjährigen Berichten S. 186 ist von Hrn. Henry eine vorläufige Mittheilung über verschiedene, theils ausgeführte, theils beabsichtigte Reactionen des Dichlorglycids (Reboul's zweifach chlorwasserstoffsäuren Glycidäther's) erschienen. In ähnlicher Richtung hatte ich seit vorigen Herbst mit Hrn. Dr. Kölver einige Untersuchungen unternommen, namentlich in der Absicht, einen der zwei theoretisch ableitbaren Allylglycole und eine mit der Itaconsäure gleich zusammengesetzte Säure darzustellen. —

Dem Dichlorglycid, nach Re boul's Methode durch Destillation von Trichlorhydrin über Kalihydrat dargestellt, kommt, wie ich glaube, am wahrscheinlichsten die folgende Structurformel zu:

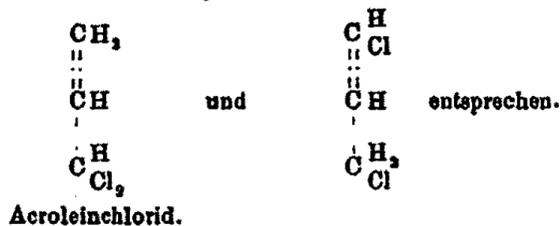


und in sofern theile ich die von Hrn. Henry in seiner Mittheilung ausgesprochene Ansicht, dass dasselbe als eins der drei möglichen einfachgechlorten Allylchloride*) aufzufassen ist. Durch Umsetzung mit essigsauren Salzen hofften wir demgemäss einen Essigäther, und aus diesem durch Verseifen den Allylglycol:



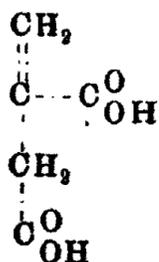
zu erhalten. Versuche das Dichlorglycid mit essigsaurem Silber zur Umsetzung zu bringen, lieferten merkwürdiger Weise ein so gut als negatives Resultat: nach 8-tägigem Erhitzen im eingeschmolzenen Rohr waren, sowohl bei Anwendung von Wasser, wie von Alkohol, nur äusserst geringe Mengen Chlorsilber gebildet. Die Flüssigkeit zeigte nach dem Oeffnen der Röhre wohl den angenehm erfrischenden Geruch eines entstandenen Essig-Aethers, aber bei der Destillation wurde der grösste Theil des Dichlorglycids unverändert wieder erhalten. — Leicht dagegen erfolgt die Umsetzung des Dichlorglycids mit essigsaurem Kali in alkoholischer Lösung; schon nach 2—3-stündigem Erhitzen im Wasserbad haben sich beträchtliche Mengen Chlorkalium ausgeschieden: durch Wasser wird ein Theil des entstandenen Aethers ausgefällt, ein anderer Theil aber bleibt gelöst und scheidet sich erst nach dem Abdunsten des Alkohols aus: chlorfrei konnte bis jetzt keiner von beiden Theilen erhalten werden und ebenso wenig liess sich bis

*) Den beiden andern Chlorallylchloriden würden die Formeln:



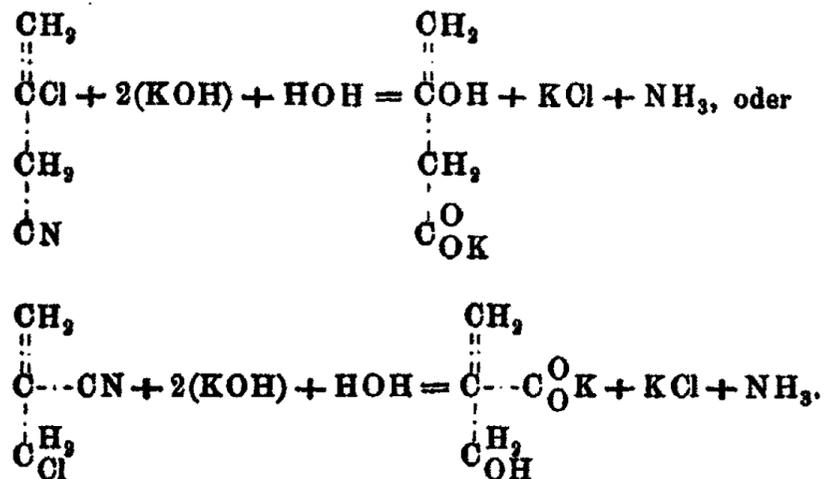
jetzt bei der fractionirten Destillation ein constanter Siedepunkt erzielen. Ob die von Hrn. Henry aufgestellte Behauptung, dass nur ein Chloratom bei dieser Reaction zur Umsetzung gebracht werden könne, richtig ist, darüber müssen weitere Untersuchungen entscheiden, mit deren Ausführung Hr. Dr. Kölver sich soeben beschäftigt. —

Die zweite Studie, die wir mit dem Dichlorglycid anstellten, basirte auf dem Gedanken, dasselbe in das entsprechende Dicyanid überzuführen und letzteres durch alkoholische Kalilauge in die zweibasische Säure zu verwandeln, welche, der obigen Ansicht über die Constitution des Dichlorglycids entsprechend, bei einfach verlaufender Reaction der Strukturformel:



entsprechen und mit Itaconsäure, Citraconsäure etc. isomer oder identisch sein musste. — Die Umsetzung des Dichlorglycids mit Cyankalium (1 Mol. des erstern auf 2 Mol. des letztern) in alkoholischer Lösung erfolgt nur langsam: erst nach 3—4-tägigem Erhitzen ist eine grössere Menge von Chlorkalium ausgeschieden, und die alkoholische Lösung hat sich dann tief dunkelbraun gefärbt; aber auffallender Weise entwickelt sich, obgleich ganz reines Cyankalium angewendet wurde, fast ununterbrochen Ammoniak und ein charakteristischer Geruch nach flüchtigen Cyanverbindungen macht sich bemerkbar. Von der braunen Lösung wurde darauf der grösste Theil des Alkohols abdestillirt; dieser zeigte wiederum den auffallenden Geruch nach Cyanüren, doch konnte aus ihm durch Behandeln mit Kalihydrat keine nachweisbare Menge einer Säure gewonnen werden. Der von der Alkoholdestillation bleibende fast schwarze Rückstand entwickelt beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Ströme von Ammoniak, und in der Lösung befinden sich nun die Kalisalze zweier organischer Säuren, welche letztern, mit Aether aus der angesäuerten Flüssigkeit ausgezogen, leicht durch die Darstellung ihrer Bleisalze von einander getrennt werden können: das Bleisalz der einen ist in Wasser leicht löslich, das der andern unlöslich. — Die erstere, welche das leicht lösliche, zu einem Syrup, der nach einigem Stehen zu schönen, breiten Krystallnadeln erstarrt, eindampfende Bleisalz liefert, ist nicht krystallisirbar und besitzt, soweit die

bis jetzt ausgeführten Analysen schliessen lassen, die Formel einer Oxycrotonsäure: Die Entstehung dieser Säure ist leicht verständlich: Sie rührt von einer nur theilweisen Umsetzung des Dichlorglycids mit Cyankalium her, in Folge deren das Cyanchlorglycid entstanden ist, welches beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge sein Chlor gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht und die Cyangruppe in die Carboxylgruppe verwandelt hat, entsprechend einer der folgenden Gleichungen:



Die zweite, ein unlösliches Bleisalz bildende Säure dagegen ist krystallisirbar, und wie die folgenden Analysen, die Hr. Dr. Kölver sowohl mit der freien Säure, wie mit dem Silbersalz ausgeführt hat, auf das schlagendste beweisen, Nichts anderes als Tricarballylsäure; die Analysen des Silbersalzes ergaben:

Berechnet für	Gefunden.			
	I.	II.	III.	IV.
Ag, C, H, O,				
C = 14,40	14,37	14,48	14,65	14,52
H = 1,20	1,25	1,18	1,35	1,29
Ag = 65,0	—	—	—	64,7

Die Analysen der freien Säure stellen sich:

Berechnet für	Gefunden.	
	I.	II.
C, H, O,		
C = 40,90	39,4 *)	40,32
H = 4,56	4,33	4,54

Die reine Säure schmilzt zwischen 158—159°, also genau übereinstimmend mit dem von Simpson und Wichelhaus angegebenen Schmelzpunkt der Tricarballylsäure. —

*) Bei dieser Analyse wurde eine Spur Asche in dem Platinschiffchen nach der Verbrennung gefunden: Für die 2te Analyse war die Säure noch einmal durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt. —

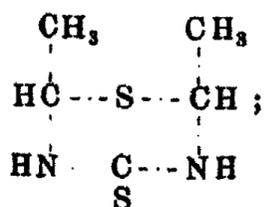
Ohne zunächst auf den Versuch einer Erklärung dieser ganz aussergewöhnlichen Reaction, bei der sich aus Dichlorglycid Tricarballylsäure bildet, einzugehen, sei nur hervorgehoben, dass an eine Verunreinigung des angewendeten Dichlorglycids durch Trichlorhydrin, was auch unser erster Gedanke war, nicht gedacht werden darf: Hr. Dr. Kölver hat den Versuch nicht weniger als viermal mit absolut reinem, genau zwischen 93—94° C. siedendem Dichlorglycid wiederholt, jedesmal mit dem gleichen Resultat! Auch ist die Menge der entstehenden Tricarballylsäure viel zu bedeutend, als dass sie von einer Spur Trichlorhydrin herrühren könnte. — Auch unsere zweite Idee, dass das Dichlorglycid keine einfache Verbindung, sondern ein Gemenge eines Monochlorids mit Trichlorhydrin sein möchte, hat Hr. Dr. Kölver durch das Experiment so schlagend, als es gegenwärtig möglich ist, widerlegt: denn bei oftmals wiederholter Fractionirung in einem, ähnlich dem von Linnemann vorgeschlagenen construirten Fractionirungsaufsatz zeigte das, zu den beschriebenen Versuchen verwendete, Dichlorglycid den gleichen Siedepunkt von 93—94° C. Wenn die letztere Thatsache der älteren Angabe Rebooul's, dass das Dichlorglycid bei 101—102° siede, widerspricht, so stimmt sie um so besser mit der neueren Beobachtung des Hrn. Henry überein, der auch den Siedepunkt des Dibromglycids um etwa 10° C. niedriger findet, als ihn die früheren Angaben notirten. — Die oben beschriebene, auffallende Entstehung der Tricarballylsäure aus Dichlorglycid scheint uns nur durch Annahme einer Addition (vielleicht von Cyanwasserstoff, die mit der Ammoniakentwicklung beim Kochen der Cyankaliumlösung mit Dichlorglycid zusammenhängen könnte) zu erklären zu sein: jedenfalls wird Hr. Dr. Kölver in Bälde Näheres darüber zu berichten im Stande sein. —

III. Ueber Carbothialdin.

Durch die eleganten Untersuchungen des Hrn. A. W. Hofmann ist bekannt, dass Schwefelkohlenstoff auf die sauerstofffreien organischen Aminbasen in zweierlei verschiedener Weise einwirkt, je nachdem in ihnen ein fetter oder ein aromatischer Kohlenstoffkern enthalten ist; über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf sauerstoffhaltige organische Amide sind dagegen die erforschten Thatsachen noch äusserst spärlich. — Eins der wenigen in letzterer Beziehung zu erwähnenden Produkte bildet das Carbothialdin, das, im Jahre 1848 von Redtenbacher und Liebig entdeckt, die Aufmerksamkeit der Chemiker kaum wieder auf sich gezogen zu haben scheint. In der Bildung dieses Körpers liegt unzweifelhaft eine dritte Art der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf organische Amide vor, insofern 2 Moleküle des sauerstoffhaltigen Amids (und als solches muss man doch wohl das Aldehydammoniak auffassen) sich mit einem Mo-

lektül Schwefelkohlenstoff verbinden, unter Austritt von 2 Mol. Wasser. Es musste daher von Interesse erscheinen, das Carbothialdin einem eingehenderen Studium zu unterwerfen und ich habe in Gemeinschaft mit Hrn. Henn dasselbe unternommen. Leider sind aber die von uns erhaltenen Resultate wenig erquicklicher Natur, da das Carbothialdin bei fast allen Operationen wieder in Aldehyd, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak, oder die Umsetzungsprodukte der beiden letzteren, zerfällt. — Die Darstellung des Carbothialdins gelingt nach der Vorschrift Redtenbacher's und Liebig's (Ann. Chem. Pharm. LXV., 43) leicht und ergiebig: Wir erhielten regelmässig aus 50 Grm. Aldehydammoniak 56 Grm., während die theoretische Ausbeute 66 Grm. beträgt. In kaltem Wasser fast unlöslich, löst sich das Carbothialdin in kochendem Wasser auf, jedoch schon unter beginnender Zersetzung, denn es entwickelt sich ein deutlicher Aldehydgeruch. — Bei fortgesetztem Kochen tritt vollkommene Zersetzung unter Bildung von Aldehyd, Aldehydharz, Schwefelkohlenstoff, Ammoniak und Schwefelcyanammonium ein. Ganz ähnlich verhält sich die alkoholische Lösung und man kann daher ein Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel nur unter bedeutenden Verlusten bewerkstelligen. Von concentrirtem wässrigem Ammoniak wird das Carbothialdin leicht gelöst und beim Verdunsten dieser Lösung über Schwefelsäure scheidet es sich in prachtvollen, grossen Krystallen aus. —

Von dem Gedanken ausgehend, in dem Carbothialdin etwa einen Sulfoharnstoff vor uns zu haben, in welchem die beiden, in den Amidresten enthaltenen, Kohlenstoffkerne noch einmal durch eine anhydri-sche Schwefelbindung zusammenhängen, wie es die folgende Formel*) veranschaulicht:



hofften wir bei der Einwirkung von Jod, salpetriger Säure oder Quecksilberchlorid interessante Zersetzungsprodukte zu erhalten, allein stets erfolgte die Zersetzung in dem nämlichen, oben angegebenen Sinne. Bemerkenswerth ist für die Reaction mit Quecksilberchlorid, dass, wenn man dieses zu 1 Mol. mit 1 Mol. Carbothialdin in wässriger oder alkoholischer Lösung kocht, schnell alles Quecksilber als Sulfid ausgeschieden wird, während Aldehyd, Sal-

*) Diese Formel ist auch schon früher von Erlenmeyer in seinem Lehrbuch S. 809 vermuthungsweise angesprochen worden.

miak, Salzsäure, Schwefelcyanwasserstoffsäure und die Zersetzungsprodukte der letzteren entstehen; dass dagegen bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Quecksilberchlorid ein weisser, beim Kochen krystallinisch werdender Niederschlag unverändert bleibt, ohne dass eine Spur von Aldehyd ausgeschieden wird. In diesem Falle scheint also eine beständigere Quecksilberverbindung zu entstehen, deren nähere Untersuchung wir uns für die nächste Zeit vorbehalten.

Da es immerhin überraschend scheinen muss, dass aus dem sauerstofffreien Carbothialdin auch in alkoholischen Lösungen die Rückbildung des Aldehyds so leicht erfolgt, so hielten wir es nicht für überflüssig, die Analyse des Carbothialdins zu wiederholen; die folgenden von Hrn. Henn ausgeführten Bestimmungen bestätigen jedoch unzweifelhaft die von Liebig und Redtenbacher aufgestellte Formel:

I. Nicht umkrystallisirte Substanz.	II. Umkrystallisirte Substanz. *)
C = 36,6	C = 38,10
H = 6,38	H = 6,39
	S = 38,53
Berechnet.	Liebig und Redtenbacher.
C = 37,04	C = 36,87
H = 6,17	H = 6,39
S = 39,51	S = 39,64

IV. Ueber Darstellung des Azobenzol's.

(Nach der Sitzung eingegangen.)

Herr Dr. Rasenack hat sich, um das nöthige Material zur Fortsetzung einer schon früher begonnenen Untersuchung über Schwefelhaltige Derivate des Azobenzol's zu beschaffen, eingehender mit der Darstellungsweise des Azobenzol's beschäftigt. Da in neuerer Zeit dieser Körper vielfältig zum Gegenstand chemischer Studien gewählt worden ist, so dürfte es nicht unwillkommen sein, die von Herrn Dr. Rasenack in dieser Hinsicht gesammelten Erfahrungen kennen zu lernen.

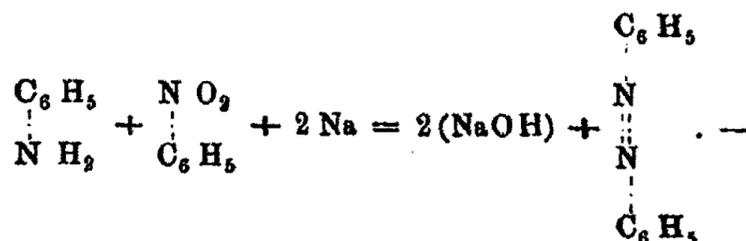
Von den verschiedenen zur Gewinnung des Azobenzol's vorgeschlagenen Methoden ist eigentlich keine eine wirklich ergiebige: die beste scheint noch die alte von Herrn Mitscherlich herrührende zu sein, die aber auch, sobald es sich um die Darstellung grösserer Mengen handelt, ihre Misslichkeiten bietet. — Zunächst fand Herr Rasenack als eine wesentliche Modifikation dieser Methode, dass be-

*) In der umkrystallisirten Substanz scheinen Spuren von Zersetzungsprodukten enthalten gewesen zu sein.

deutend geringere Mengen von Natron und Alkohol, als die ursprünglichen vorgeschriebenen, nämlich 1 Gewichtstheil Natron und 5—6 Gewichtstheile Alkohol genügen, um 2 Gewichtstheile Nitrobenzol in Azoxybenzol umzuwandeln, wenn man Natron und Alkohol in einer geräumigen, mit Rückflusskühler verbundenen Retorte zum Sieden erhitzt und dann in kleinen Portionen das Nitrobenzol einträgt: drei Pfund des letzteren kann man so bequem auf einmal in 3—4 Stunden zur Umsetzung bringen. Im Kleinen geht es nun, wenn die Reaction soweit verlaufen ist, sehr gut, nach Abziehen des Alkohol's den Rückstand direct der Destillation zu unterwerfen; bei der Verarbeitung grösserer Mengen aber liefert dieses Verfahren weder reichliches noch reines Material. Viel bessere Resultate werden erzielt, wenn man vor der letzten Destillation des Azoxybenzol rein abscheidet; allein auch dafür eignet sich bei grösseren Mengen wieder die gewöhnlich angegebene Methode nicht, nach der so lange Alkohol abdestillirt werden soll, bis sich die Flüssigkeit in 2 Schichten trennt, denn dieser Punkt ist schwer oder gar nicht zu erreichen. Viel sicherer ist es, das Azoxybenzol mittelst Benzol auszuziehen: zu diesem Zweck destillirt man den grössten Theil des Alkohols ab, versetzt mit verdünnter Salzsäure und nicht zu wenig Chlorwasser und schüttelt mit leichtsiedendem Benzol (etwa dem doppelten Volum des verarbeiteten Nitrobenzol's) aus. Ganz rein ist das nach dem Abziehen des Benzol's hinterbleibende Azoxybenzol in der Regel noch nicht, doch sind die in Alkohol unlöslichen, ihm beigemengten, theerigen Produkte nur gering, wenn man die nöthige Menge von Chlorwasser bei der oben beschriebenen Manipulation in Anwendung gebracht hat. Leider lassen sich grössere Mengen von Azoxybenzol nicht direct durch einfache Destillation in Azobenzol überführen, denn sobald auch beim vorsichtigsten, langsamsten Erhitzen die Temperatur auf 175° — 180° gestiegen ist, tritt auf einmal eine enorme Reaction durch die ganze Masse ein: unter lebhaftem Geknatter steigt und schäumt sie, die Temperatur erhöht sich von selbst über 350° C. und schnell ist alles in eine poröse Kohle verwandelt, während nur sehr geringe Mengen, nicht einmal reinen, Azobenzol's überdestillirt sind. Diese freiwillige Zersetzung lässt sich jedoch leicht vermeiden dadurch, dass man dem Azoxybenzol bei der Destillation Kochsalz zusetzt und wenn man von letzterem etwa 2 Theile auf 1 Theil des ersteren anwendet, so verläuft die Reaction ganz glatt und ruhig und man erhält sofort ein reines Azobenzol in befriedigender Ausbeute.

Eine Reihe von Versuchen, in denen Herr Rasenack statt des Alkohols andere Reductionsmittel, wie Zucker, Zink u. s. w. anwandte und diese mit Kali oder Natron zur Einwirkung auf Nitrobenzol brachte, übergehe ich hier, da sie zu gar keinem oder einem höchst ungünstigen Resultat führten. Interessanter dagegen ist eine andere

Versuchsreihe, die bezweckte, durch den Amidwasserstoff des Anilin's, in ähnlicher Weise wie Ammoniak die salpetrige Säure und die Salpetersäure reducirt, die gänzliche oder wenigsten theilweise Reduction des Nitrobenzol's herbeizuführen. Dieser Gedanke müsste um so plausibler erscheinen, da Herr Glaser das Anilin zu Azobenzol zu oxydiren gelehrt hat; allein Anilin und Nitrobenzol wirken auch im zugeschmolzenen Rohre beim Erhitzen auf 250° C. nicht auf einander ein, und selbst bei Gegenwart von wasseranziehenden Mitteln, wie Chlorzink u. s. w. erfolgt die gewünschte Umsetzung nicht. — Den Grund für dieses negative Resultat konnte man darin suchen, dass sich Anilin und Nitrobenzol nicht einfach zu Wasser und Azobenzol umzusetzen vermögen, sondern dass 2 Moleküle Anilin zur Reduction von 1 Molekül Nitrobenzol nöthig sind, infolge dessen zugleich 3 Reste C₆H₅N gebildet würden, aus deren Verdoppelung dann erst 3 Moleküle Azobenzol entstehen können. In dieser Erwägung brachte Herr Rasenack nun weiter 1 Molekül Nitrobenzol und 2 Atome Natrium, die letzteren in Form von Amalgam, zur Einwirkung, so dass, wenn das Natrium die Reduction des Nitrobenzol's einmal eingeleitet hatte, unterstützt von dem Streben des gebildeten Natriumoxydes, in Hydrat überzugehen, das Anilin die Reduction vollenden sollte: der ganze Vorgang ist in der folgenden Formel ausgedrückt:



Zur Ausführung der Reaction thut man gut mit Benzol zu verdünnen, da bei nicht ganz vorsichtigem Eintragen des Amalgams in die reine Mischung von Anilin und Nitrobenzol leicht starkes Erhitzen und in Folge dessen Vorkohlung erfolgt: die Beendigung der Einwirkung wird durch gelindes Erwärmen unterstützt. Durch Eindampfen der Benzollösung wird leicht reines Azobenzol erhalten, doch sind, was die Ausbeute an letzterem anbetrifft, die bis jetzt erzielten Resultate noch nicht derart, dass man die Methode als eine besonders günstige bezeichnen könnte. Herr Rasenack setzt diese Versuche fort und beabsichtigt namentlich auch Gemenge von Toluidin und Nitrobenzol, sowie von Anilin und Nitrotoluol in der gleichen Weise zu behandeln, in der Hoffnung, auf diesem Wege eine gemischte Azoverbindung (Azotoluolbenzol) zu erhalten.

Endlich untersuchte Herr Dr. Rasenack die Einwirkung von Natrium auf Nitrobenzol. Vollkommen entwässertes Nitrobenzol wird von Natriumamalgam auch beim Erhitzen nicht angegriffen, ebenso-

wenig von Natriumstückchen, die sich nur mit einem dünnen, braunen Häutchen überziehen. Setzt man tropfenweise Wasser zu, so tritt schnell Einwirkung ein, die dann fortschreitet und schliesslich Azobenzol bildet. Noch besser und schneller verläuft die Reaction, wenn man das Nitrobenzol in wasserhaltigem Aether auflöst und dieses Verdünnungsmittel hat vor dem früher angewendeten Alkohol den Vorzug, dass sich in ihm das entstandene Natronhydrat nicht auflöst: man braucht nach beendeter Reaction die ätherische Lösung nur abzufiltriren oder abzugiessen um, wenn man 2 Moleküle Natrium auf 1 Molekül Nitrobenzol angewendet hat, direkt reines Azobenzol zu erhalten: mehrere quantitativ ausgeführte Versuche lieferten auf diesem Wege eine so grosse Ausbeute an Azobenzol, wie sie bei keiner andern Darstellungsmethode erreicht werden konnte: 12,3 Grm. Nitrobenzol, in 100 Grm. 5 p. C. Wasser haltenden Aether gelöst, ergaben beim Behandeln mit Amalgam, welches aus 9,2 Grm. Natrium bereitet war, 7,3 Grm. reines Azobenzol: nach der Berechnung konnten aus 12,3 Grm. Nitrobenzol 9,1 Grm. Azobenzol entstehen; es wurden also über 80 p. C. der theoretischen Ausbeute erzielt.

V. Ueber Azophenylen, eine neue Stickstoff-haltige Verbindung der aromatischen Reihe.

(Nach der Sitzung eingegangen.)

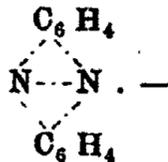
Bei Gelegenheit der in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen Versuche hatte Herr Dr. Rasenack auf meinen Vorschlag auch die Azobenzoëssäure resp. deren Destillation mit Kalkhydrat, mit in Untersuchung gezogen, von der Voranssetzung ausgehend, dass, wenn die Azobenzoëssäure, wie man das gegenwärtig ja wohl allgemein annimmt, zum Azobenzol in derselben Beziehung, wie die Benzoëssäure zum Benzol stände, bei der genannten Reaction Azobenzol gebildet werden müsste. Der Versuch hat diese Vermuthung nicht bestätigt, dagegen Herrn Dr. Rasenack zur Entdeckung einer neuen, höchst interessanten Verbindung geführt, die, ihrer Zusammensetzung nach, mit dem Namen Azophenylen zu bezeichnen ist.

Bei der trocknen Destillation des azobenzoësauren Kalkes mit Kalkhydrat erhält man ein rothes, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrendes Oel, welches mit langen gelben Krystallnadeln überdeckt und durchsetzt ist; das Destillat besteht wesentlich aus 2 Substanzen: einmal dem oben genannten Azophenylen, das die Hauptmasse ausmacht, und zweitens einem dunkelrothgefärbten, jedoch nur in untergeordneter Menge auftretendem Körper, dessen nähere Untersuchung sich Herr Dr. Rasenack vorbehält. — Das Azophenylen kann nur auf ziemlich langwierige Weise, durch Sublimation in kleinen Mengen aus dem Platintiegel in vollkommen reinem Zustand erhalten werden, und bildet dann oft über einen Zoll lange, feine, hellgelbe, glänzende

Nadeln, die bei 170° — 171° C. schmelzen und in höherer Temperatur bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren: es ist in heissem Wasser nur sehr wenig löslich, kann aber leicht mit Wasserdämpfen sublimirt werden, wobei es in kleinen, fast farblos erscheinenden Nadelchen erhalten wird, die aber beim Zusammendrücken die gelbe Farbe deutlich erkennen lassen; von kaltem Alkohol braucht es etwa 50 Theile zur Lösung, in heissem Alkohol dagegen ist es leicht löslich, etwas schwerer löslich in Aether und Benzol. — Bei der Sublimation oder der Destillation mit Wasserdampf verbreitet es einen angenehmen Zimmt-ähnlichen Geruch. Gegen verdünnte Säuren verhält es sich, wie gegen Wasser, von conc. Schwefelsäure wird es mit tief dunkelrother Farbe gelöst, aus dieser Lösung jedoch durch Wasser wieder unverändert abgeschieden; durch conc. Salpetersäure scheint ein Nitroderivat gebildet zu werden, das in braunen krystallinischen Massen erhalten wird. Die Analysen ergaben:

	I.	II.	III.
C =	80,03	79,76	80,06
H =	4,80	4,78	5,02
N =	15,55	15,75	

Zahlen, die zu der Formel $C_{12}H_8N_2$ (mit $80,0^{\circ}$ C. $4,44^{\circ}$ H und $15,55^{\circ}$ N) führen, deren Constitution das folgende Schema am einfachsten erläutern möchte:



Das Azophenylen vermag Brom und Wasserstoff direct additionell aufzunehmen, wahrscheinlich in der Art, dass sich die beiden gegenseitig gebundenen Stickstoffaffinitäten lösen.

Das Bromazophenylen entsteht, wenn man zu einer concentrirten alkoholischen Lösung des Azophenylens Brom zusetzt, oder besser, wenn man 1 Theil Azophenylen in 150 Theilen Benzol löst und dann so lange Brom zu fügt, bis keine Ausscheidung von gelben Krystallnadeln mehr stattfindet: da diese in Brom-haltigem Benzol unlöslich sind, so erhält man im letzteren Fall eine fast theoretische Ausbeute. Der Bromgehalt wurde zu $46,58^{\circ}$ und $46,45^{\circ}$ gefunden, während die Formel $C_{12}H_8N_2Br_2$ $47,05^{\circ}$ Br. verlangt.

Hydrazophenylen $C_{12}H_{10}N_2$. Sättigt man eine alkoholische Lösung von Azophenylen mit Ammoniakgas und leitet dann Schwefelwasserstoff ein, so färbt sich die Flüssigkeit bald braun und nach einiger Zeit scheiden sich Massen kleiner, farbloser, rhombischer Blättchen aus, die sich schnell zu Boden setzen. Bei einigen derartigen Versuchen konnte man als Zwischenprodukt intensiv blau gefärbte

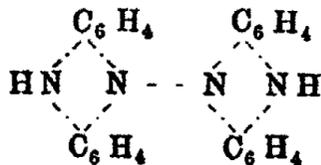
Krystallnadeln beobachten, die sich beim fortgesetzten Einleiten von Schwefelwasserstoff jedoch in die farblosen Krystalle verwandelten. Man muss die letzteren schnell zwischen Papier abpressen und in verschlossenen Gefässen aufbewahren, weil sie beim Liegen an der Luft meist rasch eine bläuliche oder grünliche Färbung annehmen. Die Analysen lieferten:

I.	II.	Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2$
C = 79,23	79,21	79,12
H = 5,77	5,30	5,49
N = 15,20	—	15,38

Das Hydrazophenylen ist in Wasser und Benzol fast unlöslich und wird auch von kaltem Alkohol nur in geringen Mengen aufgenommen; bei etwa 200° C. giebt es Wasserstoff ab und geht schliesslich fast ganz wieder, in Azophenylen über, doch kann man dabei fast immer das Entstehen eines blau gefärbten Zwischenproduktes beobachten. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es mit intensiv grüner Farbe gelöst und aus der erkaltenden Lösung scheiden sich schön grün gefärbte Krystalle, die jedoch die Säure in nicht constanten Mengen enthalten, ab. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit tief dunkelgrüner Farbe, die nach einiger Zeit in gelbbraune übergeht: lässt man aber diese Lösung einige Zeit an feuchter Luft stehen, so tritt bald die grüne Farbe wieder hervor und es scheiden sich Massen von olivengrünen Krystallnadeln aus, die beim Auswaschen mit Wasser unausgesetzt Schwefelsäure abgeben, während das Waschwasser schwach grüne Färbung zeigt. Durch Behandeln der alkoholischen Lösung des Hydrazophenylens mit einer, freie Salzsäure enthaltenden Platinchloridlösung hat Herr Dr. Rasenack auch ein Platinchloriddoppelsalz dargestellt, dessen Analyse zu der Formel:

$2(C_{12}H_{10}N_2) \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ oder vielleicht, $C_{24}H_{18}N_4 \cdot 2HCl \cdot PtCl_4$ führt.

Ueberhaupt scheint, so weit die bis jetzt ausgeführten Untersuchungen des Herrn Dr. Rasenack schliessen lassen, nicht das Hydrazophenylen selbst die Eigenschaften einer Base zu besitzen, sondern aus ihm beim Behandeln mit Säuren erst eine Base gebildet zu werden, vermuthlich in der Weise, dass 2 Moleküle Hydrazophenylen unter Verlust von 2 Wasserstoffatomen zu einem Molekül zusammentreten: ist dies richtig, so kommt der, den oben beschriebenen grünen Salzen zu Grunde liegenden Base die Structurformel:



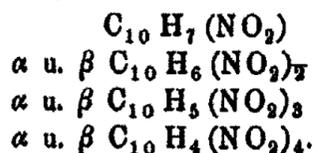
zu; doch können hierüber erst die weiteren Untersuchungen dieser interessanten Verbindungen, mit denen Herr Dr. Rasenack sich in Bälde zu beschäftigen gedenkt, entscheiden.

96. A. A. de Aguiar: Ueber Nitronaphtaline.

(Eingegangen am 24. April.)

Es mag mir gestattet sein, hier meine weiteren Untersuchungen über diesen Gegenstand mitzutheilen.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtalin werden hauptsächlich 7 gut definirte nitrirte Produkte gebildet, welche sich mit grösserer oder geringerer Mühe durch fractionirte Krystallisationen trennen lassen. Theoretisch sind es wohl nicht die einzigen dieser Klasse, jedoch, da am leichtesten characterisirbar, die bis jetzt am besten studirten Substitutionsprodukte des Naphtalins. Anfangend bei dem wenigst nitrirten Körper, haben wir also



Es hängt nun von der Zeit der Einwirkung und der Concentration der Salpetersäure auf das Naphtalin die Bildung aller dieser Verbindungen oder nur einiger derselben ab, und erscheinen die letzteren nur, wenn die Reaction sehr verlängert wird.

Die Trennung derselben wird gewöhnlich bewerkstelligt durch Aethyl- oder Methylalkohol, Benzin und Chloroform; besser noch und viel rascher gelangt man zum Ziel, wenn man als einziges Lösungsmittel den Eisessig anwendet; und vollständig unvermeidlich wird sich seine Anwendung gestalten, sollte eines Tages die fabrikmässige Darstellung des Naphtazarins ins Leben treten, welcher nothwendiger Weise die eines reinen Dinitronaphtalins vorausgehen muss.

Mononitronaphtalin. Anstatt Naphtalin direkt der Einwirkung starker Salpetersäure in Quantitäten, wie sie von verschiedenen Autoren angerathen werden, auszusetzen, löst man dasselbe in Eisessig, lässt darauf gewöhnliche Salpetersäure einwirken, und kocht schliesslich eine halbe Stunde. Die Reaction geht sehr ruhig vor sich, es erscheinen selbst keine untersalpetersauren Dämpfe; nach dem Erkalten krystallisirt die ganze Masse; man lässt abtropfen, und durch einmalige Krystallisation aus Alkohol erhält man gleich reines Mononitronaphtalin. Bei grösseren Darstellungen braucht man nur die Essigsäure bei 120° abzudestilliren, welche mit der überschüssigen Salpetersäure und einer Spur des Nitrokörpers überdestillirt,

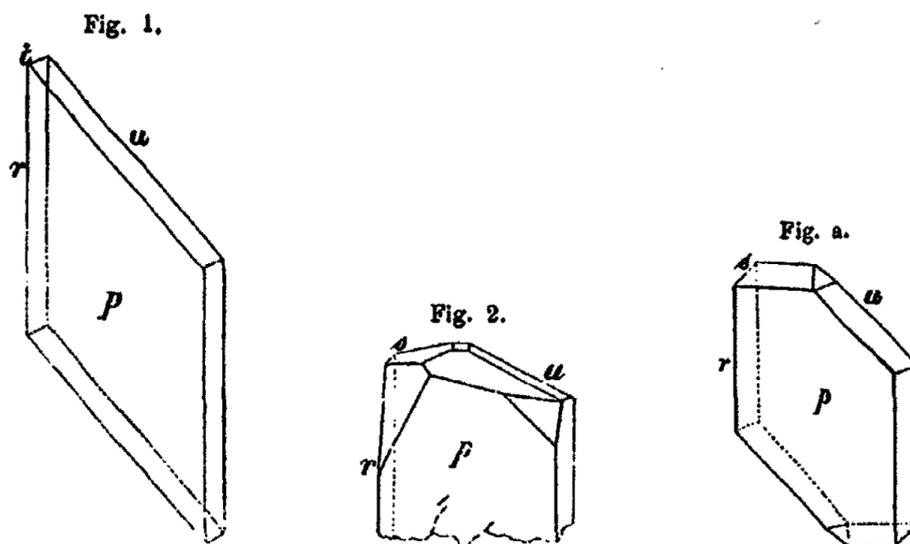
aber trotzdem zu neuen Operationen verwandt werden kann. Sobald die Hälfte der Säure überdestillirt ist, scheidet die Flüssigkeit in der Retorte sich in 2 Schichten, die untere ist reines geschmolzenes Mononitronaphtalin, welches beim Erkalten erstarrt, während die obere, hauptsächlich Salpeter- und Essigsäure enthaltende Schicht, zugleich mit dem Destillat verwerthet werden kann. —

Die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz erscheint in schwefelgelben, sehr schönen Prismen, welche einen eigenthümlichen, nichts destoweniger unangenehmen Geruch besitzen. Sie schmilzt bei 61° C., also einige Grade höher als von den meisten Chemikern angegeben; krystallisirt aus concentrirten alkoholischen Lösungen recht gut, jedoch besser aus Eisessig.

Dinitronaphtalin. Lässt man rauchende Salpetersäure auf Naphtalin einwirken, so erhält man bei Fortsetzung der Einwirkung die beiden Modifikationen dieses Körpers in beinahe gleichen Quantitäten. Zu diesem Zweck wende ich gewöhnlich 500 Gr. Salpetersäure auf etwa 150—160 Gr. dieses Kohlenwasserstoffes an; nach dem vollständigen Eintragen erhitze ich schnell zum Kochen, welches einige Stunden unterhalten wird. Nach dem Erkalten dekantirt man die Flüssigkeit von der undeutlich krystallisirten Masse, wäscht dieselbe mit Wasser bis zur neutralen Reaction aus und trocknet sie endlich im Wasserbade. Die salpetersaure Flüssigkeit bewahrt man für spätere Operationen auf. Es ist nicht gut dieselbe ebenfalls mit Wasser zu fällen und das erhaltene Produkt zugleich zu verarbeiten, da es unter den angeführten Operationsbedingungen hauptsächlich Körper enthält, die man bis jetzt unter dem Namen verharzte Produkte zusammen fasste. Es ist mir gelungen eine krystallinische Verbindung daraus abzuschneiden, deren Studium ich gegenwärtig noch fortsetze. — Hat man die Einwirkung nicht zu lange andauern lassen, so enthält das trockne Produkt gewöhnlich nur Spuren von Trinitronaphtalin. Dennoch kam mir bei den verschiedenen Scheidungen schon öfter eine krystallinische Substanz unter die Hände, welche ich für eine 3te Modifikation von Dinitronaphtalin halte, was ich jedoch vor der Hand nicht verbürgen will. Es ist mir bis jetzt sehr schwer gewesen dieselbe rein zu erhalten, da gewöhnlich nur sehr kleine Mengen davon entstehen und der Lösungscoefficient dem des β Dinitronaphtalin sehr nahe steht. Auf die bekannten Trennungen der beiden bekannten Modifikationen durch Alkohol, die von Lautemann und Aguiar, durch Chloroform, die von Wichelhaus und Darmstädter, oder auf die durch Benzin, welche von mir vorgeschlagen wurde und wirklich gute Dienste leistet, glaube ich nicht zurückkommen zu müssen; es mag mir nur gestattet sein, einen Prozess zu erwähnen, welchen ich schon in einer früheren Arbeit „über Naphtazarin“ unter Mitarbeit Herrn Bayer's publicirte.

Das Lösungsmittel *par excellence* der nitrirten Naphtaline ist

der Eisessig. — Die obenerwähnte staubtrockne Masse, welche aus obigen Quantitäten 180–190 Gr. wiegt, erhitzt man in einem Kolben mit 500 Gr. kryst. Essigsäure zum Kochen; dekantirt nach kurzem Absetzen von dem Ungelösten, welches reines α Dinitronaphtalin darstellt und am wenigsten löslich in diesem Mittel ist. Man wiederholt die Operation mit neuen Quantitäten Säure, bis aus diesen α Dinitronaphtalin rein auskrystallisiert. Die aus den dekantirten Flüssigkeiten kryst. Produkte werden durch Erwärmen von dem weniger löslichen α Produkt getrennt und nach einigen Fraktionierungen erhält man β Dinitronaphtalin in grösseren rhomboidalen Krystallen von ausgezeichneter Reinheit. Etwas schwieriger gestaltet sich die Scheidung, wenn Trinitronaphtalin zugegen ist, da seine Löslichkeit sich der des β Dinitronaphtalins sehr nähert und beide zusammen auskrystallisieren. α Dinitronaphtalin krystallisiert in 6seitigen Nadeln. Im reinen Zustand schmilzt es bei 216° , β Dinitronaphtalin schmilzt bei 170° . Seine Krystallform sieht man aus Fig. 1, 2 und a.

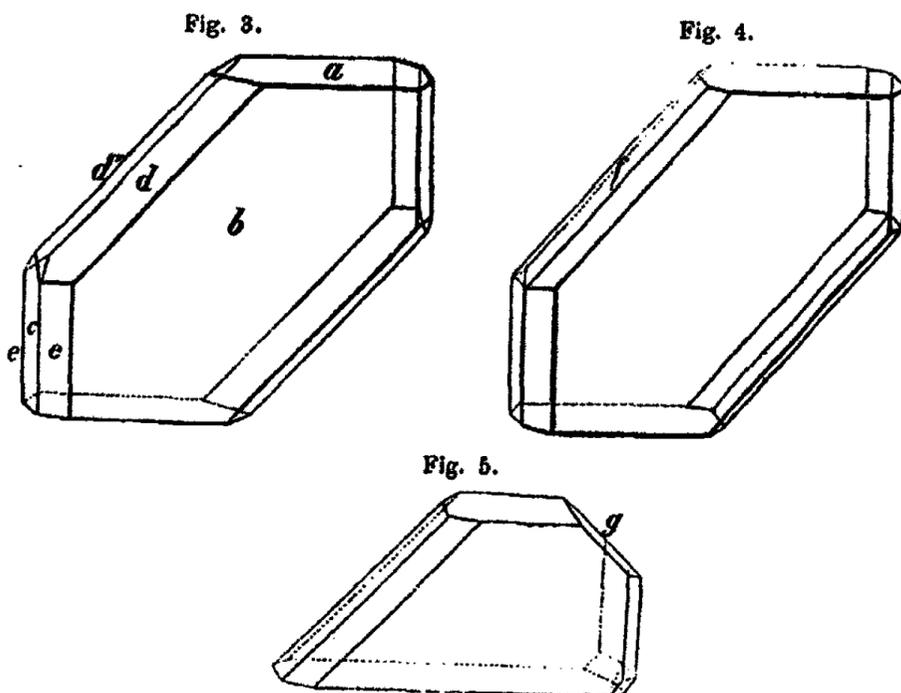


Die krystallographischen Bestimmungen für β Trinitronaphtalin (218° Schmelzp.) finden sich in Gerhardt B. III.

Trinitronaphtalin. Von den beiden isomeren Modifikationen beschrieb Laurent eine und bestimmte deren Krystallform. Es ist mir gelungen eine andere abzuscheiden, vom Schmelzpunkt 122° , und grosser Löslichkeit in allen Mitteln; die Krystalle derselben scheinen mir zum monoklinischen System, jedoch einer anderen Serie, wie die Laurent's zu gehören; beide Modifikationen werden bei der gewöhnlichen Einwirkung der Salpetersäure auf Naphtalin erhalten; es ist jedoch schwierig dieselben rein abzuscheiden. Besser verfährt man, wenn man von dem dinitrirten α und β ausgeht, wie ich es in diesen Berichten schon angeführt habe.

Man behandelt α Dinitronaphtalin in zugeschmolzenen Glasröhren oder in mit Rückflusskühler versehenen Retorten mit Salpetersäure bei $120-130^\circ$. Nach einigen Stunden ist dasselbe in Trinitronaphtalin verwandelt, welches oft in der Salpetersäure beim Erkalten auskrystallisirt.

Man schlägt dann die in der Säure gelösten Körper durch Wasser nieder und scheidet die verschiedenen Produkte durch Krystallisationen aus Alkohol, Benzol, Essigsäure oder Chloroform, welches letzteres Lösungsmittel ich bei dieser Operation den anderen vorziehe, damit wenig Arbeit gleich schöne Krystalle von α Trinitronaphtalin erhalten werden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 122°C , (erstarrt wieder



- a* — Pinakoid,
b — klino-pinakoid,
c — ortho-pinakoid,
d d' — hemipyramide,
e e' — Prisma,
f — hemidoma (—),
g — hemidoma (+).

bei 90°) und krystallisirt monoklinisch. Fig. 3, 4 und 5. Die ausgeführten Analysen gaben folgende bestätigende Zahlen:

a 0.64415 Gr. Subst. gaben 1.0810 CO_2 und 0.1165 H_2O
 b 0.2556 " " " 0.428 " " 0.045 "

	Berechnet.	Gefunden.	
		a	b
C	45.63	45.76	45.66
H	1.90	2.00	1.95

Am besten kennzeichnet es seine Löslichkeit: Essigsäure und Alkohol lösen es in grossen Quantitäten auf. Aus letzterem krystallisiert es dann in sägeförmig geordneten Blättern; wie schon erwähnt leistet zu diesem Zwecke Chloroform die besten Dienste, welches es gleich von dem sehr wenig löslichen β Trinitronaphtalin scheidet; durch alkoholische Kalilauge wird seine Lösung roth gefärbt, welche Färbung beim Erhitzen dunkler wird. Ammoniak ruft dieselben Erscheinungen, jedoch nicht so energisch hervor als Kali. Trocken erhitzt detonirt es, mit Hinterlassung eines kohligen Rückstandes und Auftreten von Untersalpetersäure.

Concentrirte Schwefelsäure löst dieses Trinitronaphtalin bei 180° unter Gelbfärbung der Flüssigkeit auf. Bei 200° geht diese Farbe in roth über, es entwickeln sich Gase, wie bei der Bildung des Naphtazarins. Setzt man diese Einwirkung bis 250° fort, so dass durch Wasser kein Trinitronaphtalin gefällt wird, so erhält man beim Kochen mit Wasser einen rothbraunen Niederschlag unter einer röthlichen Flüssigkeit, welche durch Kalilauge ihre Farbe nicht verändert, während der Niederschlag sich etwas violett färbt. Es bildet sich also keine Spur von Naphtazarin.

Tetranitronaphtalin. Verlängert man die Einwirkung von Salpetersäure auf α Dinitronaphtalin, lässt nach statt gehabter Reaction etwa 2 Tage lang kochen, so bildet sich das 4fach nitrirte α Naphtalin, welches bis jetzt noch nicht beschrieben wurde. Seine Trennung von den andern gebildeten Produkten bewerkstelligt man auf einfache Weise, da der in Rede stehende Körper der am wenigsten lösliche ist. Durch Essigsäure, obwohl dieselbe am meisten davon löst, kann man dennoch keine gute Krystallisation erzielen. In Alkohol ist das α Tetranitronaphtalin fast unlöslich und fällt dasselbe nach dem Erkalten der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit als fast amorphes Pulver nieder, welches nur das Mikroskop als schwefelgelbe Kryställchen erkennen lässt, jedoch aus Chloroform erhält man es in Gestalt schöner Krystallaggregate von lichtgelber Farbe. Dieselben sind ungemein hart; und da ihr Schmelzpunkt sehr hoch liegt, ist es unumgänglich nothwendig, sie zu diesen Bestimmungen nur in feinsten Pulverform anzuwenden. Rein aus Chloroform krystallisiert schmilzt es bei 259° C. und erstarrt wieder bei etwa 225°.

Die analytischen Belege sind folgende:

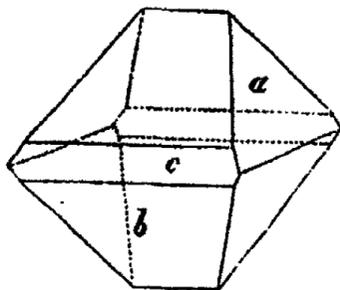
a	0.1147 Gr. Subst.	gaben	0.1647 CO ₂	und	0.0150 H ₂ O
b	0.1668 " "	" "	0.2390 " "	" "	0.020 "
c	0.2036 " "	" "	0.2980 " "	" "	0.028 "
d	0.2078 " "	" "	33.80 CC. Stickstoff	bei 24° C. u.	760.5 Mm.

Seine Zusammensetzung also:

	Berechnet.	Gefunden.			
		a	b	c	d
C	38.96	39.16	39.07	39.91	—
H	1.29	1.45	1.33	1.52	—
N	18.18	—	—	—	18.15

Die Krystallform des α Tetranitronaphtalins gehört dem prismatischen System und dessen Combinationen an. Oft zeigen sich die Krystalle als Pyramiden mit rechtwinkliger Basis, bei anderen ist die scheinbare Oktaedercke zu einer Kante ausgezogen; die meisten haben die Kanten an den längsten Seiten durch eine kleine Fläche substitutirt. (Fig. 6.)

Fig 6.



- a $m\bar{P} \infty$ Brachydoma
 b $m\bar{P} \infty$ Macrodoma
 c $\infty\bar{P} \infty$ Macropinakoid.

In jedem Falle ist das System dieser Krystallform das prismatische. Da jedoch die Krystalle nicht sehr wohlausgebildet sind, so würde von vornherein die Wahl der Hauptachse unter den drei existirenden unmöglich und somit die Messung der Winkel nicht ausführbar sein.

Beim Erhitzen detonirt das α Tetranitronaphtalin heftig und lässt nur unbedeutenden kohligen Rückstand; steigert man die Hitze langsam, kann man es fast ganz zum Sublimiren bringen. Kalilauge und Ammoniak geben den alkoholischen Lösungen dieses Körpers eine blutrothe Färbung.

Wird β Dinitronaphtalin in zugeschmolzenen Glasröhren der Wirkung rauchender Salpetersäure ausgesetzt, so erhält man ebenfalls verschiedene nitrierte Produkte. Dies ist in erster Linie das β Trinitronaphtalin von Laurent, welches später von Lautemann und mir beschrieben wurde und Tetranitronaphtalin, welches wir ebenfalls früher studirt hatten.

β Trinitronaphtalin schmilzt im reinen Zustande bei 218° C., krystallisirt aus Alkohol und Chloroform, weil sehr wenig löslich, in kleinen Krystallen. Eisessig löst es ebenfalls auf, lässt es aber nach dem Erkalten nur in kleinen büschelförmigen Aggregaten fallen.

Ich will mich heute auf das Gesagte beschränken und um für die reinen Körper die Schmelzpunkte nochmals zu rekapituliren, gebe ich folgende Zusammenstellung:

Mononitronaphtalin schmilzt bei 61° C.

α Dinitronaphtalin	"	"	216°	"
β Dinitronaphtalin	"	"	170°	"
α Trinitronaphtalin	"	"	122°	"
β Trinitronaphtalin	"	"	218°	"
α Tetranitronaphtalin	"	"	259°	"
β Tetranitronaphtalin	"	"	200°	"

Lissabon. April 1872.

Laboratorium der polytechn. Schule.

97. C. Graebe: Ueber Synthesen des Carbazols.

(Eingegangen am 25. April.)

Die interessante Mittheilung von Braun und Greiff^{*)}, dass sie das von Glaser und mir vor einiger Zeit beschriebene Carbazol bei der Destillation des käuflichen Anilins mit Kalk erhalten haben, und vor Allem die von denselben ausgesprochene Vermuthung, dass ein Ueberhitzen der Kesselwände hierbei von Einfluss ist, veranlassen mich, schon vor einiger Zeit begonnene Versuche über die synthetische Bildung jener Substanz zu veröffentlichen, obwohl sie noch nicht vollkommen abgeschlossen sind. Dieselben werden jedoch, wie ich glaube, genügen, um die Beobachtung von Braun und Greiff zu erklären, und es möglich machen, schon jetzt eine Ansicht über die Constitution des Carbazols mit einiger Wahrscheinlichkeit aus den Thatsachen herzuleiten.

Die Untersuchungen von Berthelot über das Verhalten der Kohlenwasserstoffe beim Durchleiten durch glühende Röhren veranlassten mich, das Anilin derselben Behandlung zu unterwerfen, und zwar unternahm ich den Versuch wesentlich in der Hoffnung, unter den auftretenden Produkten Acridin oder Carbazol aufzufinden. Anilin wurde langsam durch eine stark rothglühende Porzellanröhre geleitet. Es gaben sich reichliche Mengen von Wasserstoff und Ammoniak und ausserdem auch Cyanammonium zu erkennen. Das flüssige Destillat lieferte beim Behandeln mit Salzsäure einen Rückstand, aus dem durch Ausziehen mit Alkohol, Krystallisiren und Sublimiren theils farblose, theils gelblich gefärbte Krystalle erhalten wurden, die sich wie noch nicht vollkommen reines Carbazol verhielten. In die Pikrin-

^{*)} Diese Berichte 1872 S. 276.

säureverbindung verwandelt lieferten sie rothe Krystalle, die in Bezug auf Farbe, Schmelzpunkt etc. vollkommen mit der von Glaser und mir beschriebenen Carbazol-Pikrinsäure übereinstimmen. Durch eine Analyse wurde die Identität vollkommen sicher festgestellt. Der aus der Pikrinsäureverbindung durch Ammoniak ausgeschiedene Körper besass alle Eigenschaften des reinen Carbazols.

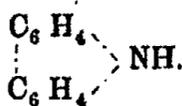
Die Ausbeute war bei verschiedenen Versuchen nur eine sehr geringe. Ich wiederholte deshalb dieselben nach dem Erscheinen der Mittheilung von Braun und Greiff in der Art, dass ich die Porzellanröhre mit Säcken von gebranntem Kalk anfüllte, erhielt aber keine relativ grössere Menge Carbazol. Der Kalk ist daher für die Synthese dieser Verbindung direct nicht von Bedeutung. Bei der Destillation in eisernen Kesseln kann er aber insofern von Einfluss sein, als durch die Kalkstücke leichter eine Ueberhitzung der Kesselwände eintreten kann, ehe alles Anilin abdestillirt ist.

Die Synthese des Carbazols aus Anilin entspricht folgender Gleichung:



Diese Reaction lässt sich nun auf zwei bekannte zurückführen; erstens auf die Diphenylbildung aus Benzol und zweitens auf die Umwandlung des Anilins in Diphenylamin. Es würden sich demnach die beiden Benzolkerne unter Verlust zweier Wasserstoffatome unter sich vereinigen, während gleichzeitig auch das im Molekül zurückbleibende Stickstoffatom mit den beiden Benzolkernen in Verbindung tritt.

Hiernach ist das Carbazol als Imidodiphenyl, entsprechend folgender Formel, zu betrachten:



Diese Ansicht erhält nun eine wichtige Stütze durch eine zweite Synthese des Carbazols, zu der mich obige Formel geführt hat. Vergleicht man sie mit der Zusammensetzung des Diphenylamins,

$\left. \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$, so sieht man, dass der Uebergang des letzteren in erste-

res durch Austritt zweier Wasserstoffatome und dadurch hervorgebrachte Bindung der beiden Phenylgruppen unter sich bewirkt werden könnte. Ich vermuthete daher, dass auch das Diphenylamin beim Durchleiten durch glühende Röhren Carbazol liefern würde, und zwar leichter und reichlicher wie Anilin. Der Versuch hat meine Erwartung vollkommen bestätigt. Ich erhielt bei Anwendung von nur 10 G. Diphenylamin hinreichend Carbazol, um es vollkommen rein zu isoliren, die wesentlichsten Eigenschaften festzustellen und die Zusammensetzung durch eine Analyse der Pikrinsäureverbindung zu controliren.

Vermuthlich wird sich das Carbazol auch aus dem Benzidin oder einem anderen Diphenylderivat erhalten lassen, und beabsichtige ich, in dieser Richtung meine Versuche noch auszudehnen, um neues Material zur Beurtheilung obiger Ansicht zu sammeln.

Auch mit dem Verhalten des Carbazols scheint mir dieselbe ganz gut zu harmoniren. Dass diese Verbindung nicht den Charakter einer Base besitzt, wird nicht gegen die Auffassung als Imidodiphenyl sprechen, wenn man berücksichtigt, dass das Diphenylamin nur sehr schwach basische Eigenschaften besitzt, während die methylyrten und äthylirten Aniline sich dem Anilin selbst in Bezug auf Verhalten gegen Säuren anschliessen. Werden also durch den Eintritt einer zweiten Phenylgruppe in Ammoniak die basischen Eigenschaften so geschwächt, dass Wasser selbst die Verbindungen mit den stärksten Säuren zerlegt, so kann es nicht auffallend erscheinen, dass bei noch innigerer Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome, wie es beim Uebergang von Diphenylamin in Imidodiphenyl der Fall ist, letztere Verbindung sich Säuren gegenüber indifferent verhält.

Um die Richtigkeit obiger Formel weiter zu prüfen, bin ich augenblicklich mit dem Studium des Verhaltens von Carbazol gegen Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid beschäftigt, und habe ich einen sich vom Carbazol durch Schmelzpunkt und Löslichkeit unterscheidenden Körper erhalten, den ich nur bisher nicht vollkommen von unverändertem Carbazol habe trennen können, dessen Analyse aber zweifellos dafür spricht, dass sich Monoacetylcarbazol gebildet hat.

Der Ansicht, dass das Carbazol als Imidodiphenyl zu betrachten sei, wird man hiernach einen ziemlichen Grad von Wahrscheinlichkeit nicht absprechen können. Doch muss unbedingt erst ein reicheres experimentelles Material gesammelt werden, um obige Formel eingehender zu discutiren und mit andern zu vergleichen. Erst dann wird es auch zweckmässig sein, die Constitution des sechs Atome Wasserstoff mehr enthaltenden Carbazolins mit in den Kreis der Betrachtung zu ziehen und die theoretischen Folgerungen, die sich aus dem Verhalten beider Körper ergeben, ausführlich zu besprechen.

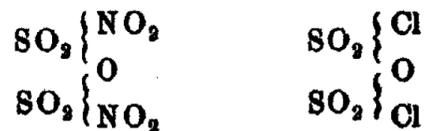
98. C. Schorlemmer: Berichtigung.

(Briefliche Mittheilung d. d. 25. April an Hrn. Wichelhaus).

In No. 7 der Berichte, die ich heute erhielt, befindet sich ein Aufsatz über Bleikammerkrystalle von Prof. Rammelsberg. In einer Anmerkung sagt derselbe, dass in der deutschen Ausgabe von Roscoe's Lehrbuch (S. 104) dieser Verbindung die ganz irrthümliche

Formel $\text{SO}_2 \begin{Bmatrix} \text{NH} \\ \text{NO}_2 \end{Bmatrix}$ beigelegt sei. Es ist dies einfach ein Druckfehler; dieselbe soll heissen $\text{SO}_2 \begin{Bmatrix} \text{OH} \\ \text{NO}_2 \end{Bmatrix}$, wie sie auch S. 107 ausgeführt ist und in der dritten Auflage S. 107 und S. 110 richtig steht. Diese Formel entspräche aber genau der von Weber ermittelten empirischen HSNO_5 , welche Hr. Prof. Rammelsberg verdoppelt hat. Mir scheint die einfache Formel mehr Wahrscheinlichkeit zu haben; die Bleikammerkrystalle wären danach eine dem ersten Chloride der Schwefelsäure $\text{SO}_2 \begin{Bmatrix} \text{OH} \\ \text{Cl} \end{Bmatrix}$ analog constituirte Verbindung. Hiermit ganz in Uebereinstimmung steht ihr Verhalten zu Wasser; es bilden sich Schwefelsäure und salpetrige Säure NO_2H , welche letztere dann zum Theil weiter zersetzt wird.

Was die Verbindung von De la Provostaye anbetrifft, so entspricht dieselbe dem Chlorid der Pyroschwefelsäure; die erstere ist, wie Weber bemerkt hat, das Anhydrid der Bleikammerkrystalle, grade wie die letztere das Anhydrid des Schwefelsäure-Monochlorids darstellt:



99. Ira Remsen: Vorläufige Mittheilungen.

(Eingegangen am 29. April.)

Plötzlich gezwungene Unterbrechung meiner Arbeiten veranlasst mich zu folgender kurzen Notiz.

Im Laufe einer Untersuchung, über deren Resultate ich in der Zeitschrift für Chemie schon einzelne Mittheilungen gemacht habe, sind folgende weitere Thatsachen unzweifelhaft festgestellt worden.

I. Mittelst der Reaction von V. Meyer geht die Parasulfobenzoëssäure in Terephtalsäure über. Die Terephtalsäure ist auf diese Weise in vollständig reinem Zustande erhalten worden und analysirt.

II. Das Paratoluolsulfamid wird durch Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in eine Säure verwandelt, welche die Gruppe SO_2NH_2 noch enthält. Dieser Säure, der Bildungsweise und Analyse nach, kommt die Formel $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{Bmatrix} \text{SO}_2\text{NH}_2 \\ \text{COOH} \end{Bmatrix}$ zu. Diese Formel ist auch durch einige Umwandlungen bestätigt worden. Diese Parasulfaminbenzoëssäure sowohl wie ihre Derivate besitzen ausgezeichnete Eigenschaften und lassen sich sehr leicht in beliebiger Menge darstellen.

Ich habe ferner einen Versuch anstellen lassen, um einen direkten Beweis dafür zu liefern, dass das Brenzcatechin in dieselbe Reihe gehört wie die Isophtalsäure. Phenolmetasulfosaures Kalium wurde nämlich mit Phosphorsuperchlorid behandelt, das entstandene Produkt mit Wasser und Bleihydroxyd erwärmt und die Lösung des Bleisalzes mit Kaliumcarbonat gefällt. Ich hoffte auf diese Weise das Kaliumsalz einer Metachlorbenzolsulfosäure zu erhalten, welches durch Destillation mit Cyankalium und Behandlung mit alkoholischem Kali die entsprechende Bicarbonsäure liefern sollte. Der Versuch hat nur ein negatives Resultat gegeben. Ich behalte mir jedoch eine Wiederholung vor.

Ich werde sobald als möglich diese Fragmente durch ausführliche Mittheilungen ergänzen.

Tübingen, April 1872.

100. Hlasiwetz und Weselsky: Ueber die Jodirungsprodukte der isomeren Säuren $C_7H_6O_3$.

(Vorläufige Mittheilung; eingegangen am 1. Mai.)

Die von uns in diesen Berichten (Jahrg. 1869, S. 522) beschriebene Methode, den Wasserstoff des Phenols durch Jod zu substituieren, indem man auf eine alkoholische Lösung desselben das Jod bei Gegenwart von Quecksilberoxyd einwirken lässt, haben wir seitdem an einer grösseren Anzahl von Verbindungen versucht, und gefunden, dass, wenn sie auch keiner ausgedehnten Anwendung fähig ist, sie doch in einigen Fällen ganz ausgezeichnete, elegante Resultate liefert.

So hat sie sich uns vor Allem bewährt bei den drei Isomeren der Formel $C_7H_6O_3$, der Oxy- und Paraoxybenzoësäure, und der Salicylsäure.

Dabei zeigte sich aber auch, dass diese drei Säuren in Betreff ihrer Fähigkeit, nach dieser Methode allen, oder nur einen Theil ihres disponibeln Wasserstoffs durch Jod vertreten zu lassen, sich verschieden und sehr charakteristisch verhalten, was offenbar durch die verschiedene Stellung der Wasserstoffatome im Molekül bedingt sein muss. Eine ausführliche Untersuchung dieser jodirten Säuren, ihrer Abkömmlinge und Zersetzungsprodukte, die wir hiermit ankündigen, verspricht darum einen sehr nützlichen Beitrag zur Theorie dieser Isomerieen zu liefern.

Wien, 29. Mai 1872.

101. A. Steiner: Beitrag zur Geschichte der Isocyanursäure.

(Eingegangen am 2. Mai.)

Seit längerer Zeit befasse ich mich mit dem beinahe zu gleicher Zeit von v. Liebig und Schischkoff entdecktem Derivate der Knallsäure, der Isocyanursäure, und habe dieselbe besonders in ihren Umsetzungen, die sie gegen verschiedene Agentien zeigt, untersucht.

Von Interesse schien mir das Verhalten der Säure gegen den elektrischen Strom. Die bekannten Umsetzungen der Säure lassen dahin schliessen, dass sie wie die Knallsäure einfach nitrirtes Methyl enthält, welches durch Elektrolyse möglicher Weise sich einfach abspalten, oder in das dinitrirte Aethylen umsetzen würde. Der Versuch hat jedoch gezeigt, dass das Molekül der Isocyanursäure vollständig in CO_2 , CN , H_2N und KNO_3 (bei Anwendung von isocyanursau-rem Kali) gespalten wird. Während des ganzen Versuches entweichen kaum einige C. C. eines durch Kalilauge unabsorbirbaren, indifferenten Gases. Am positiven Pol wird ausser viel CN und CO_2 noch ein brauner flockiger, in kaltem Wasser schwer löslicher Körper abge-schieden, der durch die Einwirkung des Cyans auf H_2N entsteht. Er löst sich in Kalilauge mit braungelber Farbe, seine wässrige Lö-sung fluorescirt grünlich, besitzt überhaupt alle Eigenschaften, die Emmerling und Jacobsen an der Azulminsäure nachgewiesen haben.

Wasserstoff im Entstehungszustande zerlegt die Säure in ähn-licher Weise. Es wird schon in der Kälte viel Cyan entwickelt, später entweicht CO_2 . Der Rückstand enthält viel Salmiak, und wenn die Einwirkung des Wasserstoffes nicht zu lange angedauert hat, scheiden sich harte Krystalle eines Zinnsalzes aus, die der Analyse nach oxalsaures Zinn sind. Gef. 11,52 pCt. C., 57,36 pCt. Sn., Ber. 11,65 pCt. C., 57,27 pCt. Sn. Methylamin, das sich aus dem nitrirten Methyl bilden sollte, habe ich nicht nachweisen können.

Gasförmige, sowie concentrirte, wässrige Salzsäure zerlegt die Säure nach längerem Kochen vollständig zu CO_2 , H_2N und Oxal-säure.

Concentrirte wässrige Alkalien bewirken dieselbe Zersetzung wie Salzsäure, doch schwieriger. Kalilauge entwickelt nur nach langem Kochen Ammoniak, in Lösung bleibt kohlen-saures und oxalsaures Salz.

Oxydirende Substanzen, Bleihyperoxyd, übermangansaures Kali zerlegen die Säure in derselben Weise.

In der Isocyanursäure kann wie v. Liebig und Schischkoff gezeigt, ein Wasserstoffatom durch Metalle ersetzt werden. Die Säure giebt gut krystallisirende Salze, von denen ich einige untersucht habe.

Schischkoff beschreibt auch einen Aether der Säure (Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 97), den er darstellt, indem er das mit

Weingeist übergossene Kaliumsalz mit Salzsäuregas behandelt. Ich habe jedoch einen Aether trotz vieler Versuche nicht erhalten können. Die Säure wird ohne einen Aether zu bilden, in Freiheit gesetzt, und ein Theil derselben erleidet dabei Zersetzung, wie mit wässriger Salzsäure. Ebenso wenig giebt das Silbersalz mit Jodäthyl behandelt einen Aether.

Schon v. Liebig erwähnt (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 95), dass er einen Aether der Säure nicht erhalten konnte.

Das Zinksalz aus Isocyanursäure und ZnO krystallisirt aus der wässrigen concentrirten Lösung in schönen, laugen Nadeln, die auch im warmen Alkohol leicht löslich sind; es ist nach der Formel $(C_3 H_2 N_3 O_3)_2 Zn, 5H_2 O$ zusammengesetzt. Gef. 21,4 pCt. $H_2 O$, 15,9 pCt. Zn. Berech. 21,8 pCt. $H_2 O$, 15,8 pCt. Zn.

Das Magnesiumsalz $(C_3 H_2 N_3 O_3)_2 Mg, 5H_2 O$ krystallisirt in Nadeln und ist in Alkohol löslich. Gef. 24,0 pCt. $H_2 O$, 6,8 pCt. Mg. Ber. 24,3 pCt. $H_2 O$, 6,5 pCt. Mg.

Mit Kupfer bildet die Säure das bekannte charakteristische Kupferammoniumsalz, sowie auch ein neutrales, aus concentrirter wässriger Lösung in Nadeln, aus verdünnterer in schön ausgebildeten smaragdgrünen Rhomben krystallisirendes Salz, das vier Moleküle Wasser enthält $(C_3 H_2 N_3 O_3)_2 Cu, 4H_2 O$. Die Krystalle verlieren an der Luft Wasser, und werden undurchsichtig schmutzig grün. Man erhält das Salz durch Auflösen von Kupferoxyd in der Säure.

Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt mit überschüssiger Isocyanursäure ein in schönen Nadeln sich absetzendes Salz, das schon bei gelinder Wärme unter Abscheidung von Quecksilber zersetzt wird. Es enthält Krystallwasser.

Löst man frisches Quecksilberoxydul in der Säure, so erhält man ein in kleinen Blättchen krystallisirendes, wahrscheinlich basisches Salz, das eben so leicht wie das erstere unter Quecksilberabscheidung zersetzt wird.

Bringt man Isocyanursäure mit salpetersaurem Quecksilberoxydul zusammen, so erstarrt das Ganze zu einer durchsichtigen Gallerte, aus der sich in der Kälte nach einiger Zeit, schneller beim Erwärmen, ein krystallinisches Pulver ausscheidet, das wasserfrei ist, und der Analyse nach die Zusammensetzung $(C_3 H_2 N_3 O_3)_2 Hg$ hat. Gef. 43,87 pCt. Hg. Ber. 44,03 pCt. Hg. Es ist unlöslich.

Löst man frisches Quecksilberoxydul in der Säure, so erhält man ein dem Bärlappsaamen ähnliches basisches Oxydsalz $(C_3 H_2 N_3 O_3)_2 Hg, HgO$. Gef. 59,8 pCt. Hg. Ber. 59,52 pCt. Hg. Es ist wasserfrei, unlöslich und wird in der Wärme nicht zersetzt.

Das neutrale Bleisalz $(C_3 H_2 N_3 O_3)_2 Pb, 2H_2 O$ erhält man, wenn eine concentrirte Lösung von isocyanursaurem Kali, oder auch der freien Säure, mit salpetersaurem Blei gemischt wird. Es kry-

stallisirt in langen breiten Nadeln, die sich in kaltem Wasser schwer, in warmem leicht lösen. Gef. 7,3 pCt. H_2O , 40,9 pCt. Pb. Ber. 7,4 pCt. H_2O , 41,4 pCt. Pb.

Das Mangansalz krystallisirt schwer und scheidet sich meistens als harte Krusten ab, die sich in Wasser leicht lösen.

Isocyanursäure löst Eisenoxydhydrat zu einer blutrothen Flüssigkeit, aus der das Salz als Syrup zurückbleibt. Es kann, wenn man die concentrirte alkoholische Lösung mit viel Aether mischt, als rothbraunes Pulver erhalten werden, das jedoch an der Luft äusserst schnell zersetzt wird, und dann in Wasser unlöslich ist.

Alle Salze der Isocyanursäure, besonders diejenigen mit schweren Metallen, verpuffen auf dem Platinblech erhitzt heftig.

Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf Monochloressigsäureäthyläther.

Die HH. Victor Meyer und O. Stüber zeigen in ihrer vorläufigen Mittheilung über isomere salpetrige Säuren an, die Absicht zu haben, salpetrigsaures Silber auf den Aethyläther der Monochloressigsäure einwirken zu lassen. Ich habe, da ich aus der Isocyanursäure kein Spaltungsprodukt, das über die Constitution dieser Säure einigen Aufschluss gegeben, erhalten konnte, einen Versuch zur Synthese dieser Säure gemacht, und daher KNO_2 auf Monochloressigsäureäther einwirken lassen, von der Voraussetzung ausgehend, dass die Isocyanursäure ein Amid der Nitroessigsäure sei, wie dies schon v. Schischkoff annahm.

Zu dem Ende wurde der Aethyläther der Monochloressigsäure in Alkohol gelöst, und mit einem geringen Ueberschuss von trockenem salpetrigsaurem Kali am Rückflusskühler so lange im Wasserbade digerirt, als noch unzersetzter Aether zu bemerken war. Gleich am Anfange färbt sich die Flüssigkeit gelb, später aber wird ein mässiger Strom eines ungefärbten, schwach riechenden Gases entwickelt, das Stickoxydul zu sein scheint. Nach beendigter Reaction wurde das gebildete KCl abfiltrirt, und in der Lösung blieb ein in schönen Blättchen krystallisirendes, in Wasser sehr leicht lösliches Kaliumsalz, das aus warmem Alkohol umkrystallisirt werden konnte, zurück.

Die Analyse zeigte, dass das Salz äthyloxalsaures Kalium ist. Gef. wurden 30,6 pCt. C. 4 pCt. H. 25,1 pCt. K. Ber. 30,7 pCt. C. 3,2 pCt. H. 25,0 pCt. K.

Die Reaction ging also vermuthlich nach folgender Gleichung vor sich.



Der Rest der Methylgruppe ist durch die freiwerdende salpetrige Säure zu Carboxyl oxydirt worden.

Ich will noch bemerken, dass das äthyloxalsaure Kali bei $135^\circ C$.

ohne Zersetzung getrocknet werden kann; das Salz zerlegt sich erst über 140°. Die Lehrbücher geben an, dass das Salz schon unter 100° zersetzt werde.

Universitäts-Laboratorium zu Pest, 26. April 1872.

102. A. Popoff und Th. Zincke: Bestimmung der Constitution von Alkoholradicalen durch Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 8. Mai.)

Seit einiger Zeit ist der Eine von uns mit Versuchen beschäftigt gewesen, um aus dem Verhalten der Ketone bei der Oxydation die Constitution von fetten Alkoholen und Säuren herzuleiten. Ein Theil der gewonnenen Resultate ist bereits in diesen Berichten und in den Annalen veröffentlicht worden. *) Jetzt haben wir dieselbe Frage auf eine andere Weise zu lösen gesucht, indem wir das Verhalten aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Seitenketten gegenüber Oxydationsmitteln einer genauen Prüfung unterzogen. Es lag die Erwartung nahe, dass die Oxydationsprodukte derartiger Kohlenwasserstoffe Aufschluss über die Constitution der in ihnen enthaltenen Seitenketten und damit auch über die Constitution der entsprechenden Fettalkohole geben würden. Diese Voraussetzung hat sich denn auch in der That bestätigt.

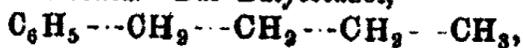
Die bisherigen Versuche haben ergeben, dass bei der Oxydation von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit Seitenketten, gleichgültig wieviel Kohlenstoffatome letztere enthalten, Carbonsäuren des Benzols gebildet werden. Ist *eine* Seitenkette vorhanden, so entsteht die Monocarbonsäure des Benzols, also Benzoesäure; sind *zwei* Seitenketten vorhanden, so bildet sich bei zu Ende geführter Oxydation eine Dicarbonsäure, beispielsweise Terephtalsäure oder Isophtalsäure.

Auf die Produkte, welche bei diesen Oxydationen aus den Seitenketten entstehen, hat man in früheren Versuchen meistens keinen Werth gelegt; man hat sich einfach mit der Bestimmung der Zahl der Seitenketten begnügt. Nur hie und da finden sich Angaben über die Nebenprodukte, ohne dass daraus weitere Schlüsse gezogen werden, und nur vorübergehend erwähnen Kekulé und Dittmar gelegentlich der Oxydation des Cymols zu Terephtalsäure und Essigsäure, dass man aus der Bildung der letzteren schliessen müsse, das Cymol enthalte Propyl und nicht Isopropyl. **)

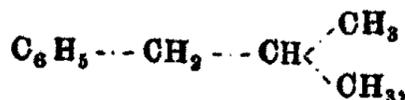
*) Popoff, diese Berichte V, 38. Ann. Chem. Pharm. 162. 151.

**) Ann. Chem. Pharm. 162. 887.

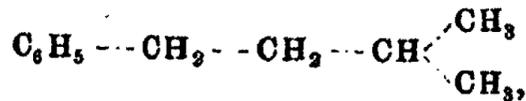
Es bleibt also bei der Oxydation immer ein Kohlenstoffatom der mit dem Benzolkern verketteten Fettgruppe mit dem Kern im Zusammenhange und es kann dieses natürlich nur das Kohlenstoffatom sein, welches von vornherein mit dem Benzol in Bindung war. Die Versuche des Einen von uns, über die Oxydation aromatischer Ketone, machten es nun sehr wahrscheinlich, dass gerade dieser Kohlenstoff zuerst oxydirt wird, dass hierdurch eine Spaltung des Materials eintritt und der Rest der Fettgruppe sich dann selbstständig oxydirt. Ohne Zweifel mussten die entstehenden Oxydationsprodukte in zahlreichen Fällen verschiedene Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Structur des Alkoholradicals abgeben. Einige Beispiele werden unsere Voraussetzung klarer machen. Das Butylbenzol,



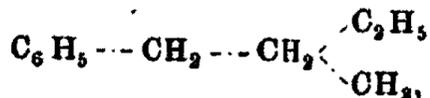
wird bei der Oxydation Benzoësäure und Propionsäure, das Isobutylbenzol,



Benzoësäure und Aceton resp. durch weitere Oxydation des letzteren Kohlensäure und Essigsäure liefern. Ein Amylbenzol von der Formel



wird sich zur Benzoësäure und Isobuttersäure oxydiren; ein anderes von der Formel



wird neben Benzoësäure Aethylmethylketon resp. Essigsäure geben.

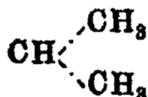
Allerdings darf die Möglichkeit nicht ausser Augen gelassen werden, dass die Oxydation in manchen Fällen nicht an dem mit dem Benzolkern verbundenen Kohlenstoff beginnt, sondern an einem andern Platze, beispielsweise an dem Ende der Seitenkette. In solchen Fällen wäre selbstverständlich an eine Benutzung der Oxydation aromatischer Kohlenwasserstoffe, wie wir sie vorhin projectirten, nicht zu denken. Alle bis jetzt gemachten Erfahrungen sprechen aber gegen diese Möglichkeit; unter andern auch directe, noch nicht veröffentlichte Versuche von Kekulé, welcher Aethylbenzol durch Oxydation in den Aldehyd: $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}_2\text{---COH}$ in die Säure $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CH}_2\text{---COOH}$ überführen wollte. In welcher Weise die Bedingungen auch abgeändert wurden, immer entstand, wenn überhaupt Oxydation stattfand, direct Benzoësäure.

Unsere Versuche erstrecken sich bislang leider nur auf das Amylbenzol; wir halten jedoch eine vorläufige Veröffentlichung unserer Re-

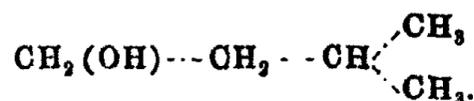
sultate nicht für überflüssig, um so mehr als unsere bevorstehende Trennung ein gemeinschaftliches Arbeiten sehr erschwert.

Das zur Oxydation angewandte Amylbenzol war aus Brombenzol und Amylbromid (aus Gährungsalkohol) durch Einwirkung von Natrium dargestellt worden. Es siedete nach wiederholtem Fractioniren bei 193—197°. Die Oxydation wurde in der Weise ausgeführt, dass 6 Grm. Amylbenzol mit 30 Grm. Kaliumbichromat, 10 Grm. Schwefelsäure und 60 Grm. Wasser vier Stunden am umgekehrten Kühler gekocht wurden. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit hatten sich Krystalle abgeschieden, welche sich durch Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften als Benzoësäure zu erkennen gaben. Die von den Krystallen befreite Flüssigkeit wurde der Destillation unterworfen; der mit überdestillirte Kohlenwasserstoff wurde abgehoben und für sich rectificirt. Sein Gewicht betrug 4 Grm.; er destillirte vollständig zwischen 192 und 197°, enthielt also kein Keton beigemischt, dessen Bildung bei der Oxydation nicht unmöglich war. Das wässerige, sauer reagirende Destillat wurde mit Calciumcarbonat gesättigt und zur Krystallisation verdampft. Die erste Krystallisation erwies sich als benzoësaurer Kalk; die zweite Krystallisation enthielt neben benzoësaurem Kalk ein anderes Kalksalz; beim Uebersättigen mit Salzsäure trat ein deutlicher Fettgeruch hervor, der von Isobuttersäure oder von dieser und Essigsäure herrühren konnte; mit Alkohol und Schwefelsäure behandelt, liess sich jedoch kein Geruch nach Essigäther wahrnehmen. Die letzte Krystallisation endlich war frei von Benzoësäure; sie bildete lange, sehr leicht verwitternde Nadeln, die mit verdünnter Salzsäure den Geruch von Isobuttersäure entwickelten. Das daraus dargestellte Silbersalz gab bei der Analyse 55,84 pCt. Ag, während sich für isobuttersaures Silber 55,39 pCt. Ag berechnen. Essigsäure, deren Auffindung unter den Oxydationsprodukten von Wichtigkeit gewesen wäre, haben wir nicht entdecken können; auch die letzte Mutterlange erwies sich frei davon.

Das Amylbenzol hat sich also zu Benzoësäure und Isobuttersäure oxydirt; letztere Säure kann aber nur dann entstehen, wenn das Amyl die Isopropylgruppe



enthält, und führen somit die angegebenen Versuche für den Amylalkohol zu der Formel



Ein ganz gleiches Resultat haben bekanntlich auch die oben erwähnten

Versuche über die Oxydationsprodukte des aus Amylalkohol dargestellten Ketons: $C_6H_5-CO-C_4H_9$, sowie verschiedene andere Beobachtungen ergeben.

Correspondenzen.

103. A. Henninger, aus Paris den 22. April 1872.

Academie, Sitzung vom 8. April.

Hr. A. Ditte hat die Dissociation des Selen- und Tellurwasserstoffs studirt. Selen und Tellur verbinden sich direct mit Wasserstoff, und die erzeugte Menge Selen- oder Tellurwasserstoff ist von der Temperatur abhängig. Hr. Ditte hat die Versuche in der Weise ausgeführt, dass er Selen oder Tellur im Ueberschusse in mit Wasserstoff von bestimmtem Drucke gefüllten Röhren längere Zeit einer constanten Temperatur aussetzte. Die gebildete Menge Selenwasserstoff steigt im Anfange des Erhitzens rasch, später langsamer und erreicht nach einigen Stunden ein Maximum, welches bei der Temperatur des Versuches nicht überschritten werden kann. Diese grösste Menge bei einer bestimmten Temperatur gebildeten Selenwasserstoffs nimmt von 250° an mit steigender Temperatur zu und wird Maximum bei 520° , von wo ab im Gegentheile eine stetig fortschreitende Zersetzung stattfindet.

Lässt man ein auf eine bestimmte Temperatur erhitztes Rohr rasch erkalten, so enthält dasselbe allen bei dieser Temperatur gebildeten Selenwasserstoff; findet dagegen das Erkalten sehr langsam statt, so wird eine gewisse Menge des bei höherer Temperatur gebildeten Selenwasserstoffs wieder zerstört. Der Verfasser glaubt daher hier eine Dissociations-Erscheinung durch Temperaturerniedrigung gefunden zu haben.

Jeder über 270° liegenden Temperatur entspricht eine Maximalmenge Selenwasserstoff, und dieselbe ist unveränderlich, man mag von Selen und Wasserstoff oder von fertig gebildetem Selenwasserstoff ausgehen.

Zur Erreichung des einer gewissen Temperatur entsprechenden Maximums ist es nicht erforderlich, die Röhren der ganzen Länge nach zu erhitzen, sondern eine einzige erhitzte Stelle genügt, um das Gleichgewicht zwischen Selen, Wasserstoff und Selenwasserstoff bei der Temperatur des erhitzten Theils herzustellen. In diesem Falle beobachtet man eine eigenthümliche Erscheinung: an einer gewissen Stelle des nicht erhitzten Theils setzt sich ein Ring von schönen Selenkrystallen ab, der so lange zunimmt, als Selen sich an dem erhitzten

Theile vorfindet. Die Bildung dieses Ringes ist nicht einer einfachen Sublimation zuzuschreiben, sondern muss durch die Dissociation des an der heissen Stelle gebildeten Selenwasserstoffs erklärt werden; denn mit inactiven Gasen gefüllte Röhren geben unter denselben Umständen nur pulverförmige rothe oder schwarze Absätze von Selen.

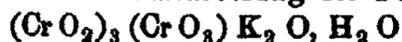
Tellur zeigt im Allgemeinen ähnliche Erscheinungen, und man kann es in prachtvollen, oft 20 Millim. langen Prismen erhalten.

Hr. B. Renault hat die Einwirkung des Wasserstoffgases und Phosphordampfes auf Silbersalze studirt. Schwedisches Filtrirpapier, welches mit einem Sauerstoffsalze des Silbers getränkt ist (salpetersaures, schwefelsaures, schwefeligsames, kohlsaures, arsenigsames, phosphorsaures, essigsames), wird durch Wasserstoff oder durch ein mit Phosphordampf gesättigtes Gas augenblicklich geschwärzt. Die Halogenverbindungen des Silbers bleiben unter diesen Umständen unverändert.

Nach den Bestimmungen des Hrn. Renault enthalten 10 Liter mit Phosphor gesättigte Kohlensäure bei 4, 15 und 17° ungefähr 0,8, 1,1 und 1,2 Milligr. Phosphor.

Zeichnet man mit einer Lösung von Chlor oder Bromammonium auf mit Silbersalz und etwas Paraffin und salpetersaurem Quecksilberoxyd präparirtes Papier und setzt man dasselbe der Einwirkung des Wasserstoffs aus, so tritt die Zeichnung weiss auf schwarzem Grunde hervor. Das so präparirte Papier ist für Wasserstoff undurchdringlich; die Stellen, wo Chlor oder Bromsilber gebildet, lassen hingegen das Wasserstoffgas mit Leichtigkeit hindurch. Diese Eigenschaft erlaubt, das negative Bild auf präparirten Blättern mittelst Wasserstoff positiv zu reproduciren.

Hr. D. Tommasi hat durch Einwirkung von Stickstoffoxyd auf saures chromsaures Kalium in salpetersaurer Lösung ein braunviolettes Pulver erhalten, dessen Zusammensetzung der Formel:

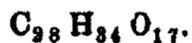


entspricht.

Hr. L. Grandeau hat die schwarze Ackererde von Uladowka (Podolien) einer chemischen Untersuchung unterworfen. Dasselbe enthält eine schwarze Substanz in Verbindung mit Kalk, welche durch kohlsaures Ammonium aus der Erde aufgenommen wird und vollständig in Ammoniak löslich ist. Dieselbe enthält 53 pCt. Asche ($\text{P}_2 \text{O}_5$, $\text{Fe}_2 \text{O}_3$, CaO , MgO , SiO_2 etc.), und davon können 45 pCt. durch Dialyse entzogen werden.

Die HH. L. Cloëz und E. Guignet haben das chinesische Grün (Lokao) untersucht. Dasselbe ist ein Farbenlack, der 26,2 pCt. Asche hinterlässt und durch Wasser nach und nach gelöst wird. Durch kohlsaures Ammonium wird dem Lokao die färbende Substanz entzogen, und dieselbe bleibt nach Verdampfen der Lösung in Verbindung

mit Ammonium zurück. Der Farbstoff, den die Verfasser Lokain nennen, enthält



Seine Ammoniakverbindung ist schön blau, in Wasser löslich und durch Alkohol oder durch Salze aus der Lösung fällbar. Sie färbt Baumwolle ohne Beizmittel, und ihre Zusammensetzung entspricht der Formel:



Verdünnte Schwefelsäure zersetzt das Lokain in der Hitze in Zucker und Lokaetin $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5$ (?), eine violette, amorphe, in Wasser und kohlensaurem Ammonium lösliche Substanz.

Salpetersäure verwandelt das Lokaetin in Oxalsäure und einen gelben krystallisirten Körper; concentrirte Schwefelsäure entzieht ihm 1 Molekül Wasser und giebt einen grünen Körper $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$.

Lokain und Lokaetin werden durch Reductionsmittel in rothe Stoffe übergeführt, welche sich an der Luft wieder oxydiren.

Academie, Sitzung vom 15. April.

Die HH. A. Favre und A. Valson legten eine Arbeit über die krystallinische Dissociation einiger Alaune vor, und Hr. Berthelot kritisirte die verschiedenen Arbeiten, welche über die Bildungswärme der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs veröffentlicht worden.

Die HH. L. Dusart und Ch. Bardy kommen auf mehrere der Reactionen zurück, welche die Phenole den Alkoholen nähern, die jedoch in vollem Widerspruche mit allen bisherigen Arbeiten stehen. So wird nach ihnen Phenol durch Salzsäure in Chlorphenyl übergeführt, und umgekehrt werden Chlorphenyl, Chlorkresyl und Bromnaphthyl durch kaustisches Natron bei 300° in Phenol, resp. Kresol oder Naphtol umgewandelt. Sulfophenolsaures Natrium, mit Wasser und Chlorbarium auf 240° während 4 Stunden erhitzt, regenerirt Phenol. Beim Erhitzen von Sulfophenolsäure mit Alkohol auf 225° entsteht Aethylphenyläther. Die HH. Dusart und Bardy schliessen daraus, dass die Phenolsulfosäure eine mit der Aethylschwefelsäure analoge Constitution besitzt.

Die Verfasser geben sodann eine Erwiderung auf die Versuche der HH. Girard und de Laire, über die ich letztthin berichtete. Dieselbe enthält keine neuen Stützen für ihre unwahrscheinlichen Resultate und keine ernsthafte Kritik der Angaben von Girard und de Laire.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 19. April.

Hr. Guignet theilt die Untersuchungen, welche er mit Hrn. Cloëz über das chinesische Grün unternommen hat, mit.

Hr. Felix de Lalande hat in Gemeinschaft mit Hrn. M. Prud'homme das Verfahren der Chlorbereitung von Deacon, welches auf

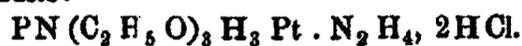
der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure und Luft auf erhitztes Kochsalz beruht, abzuändern gesucht.

Die Schwefelsäure kann nach den Verfassern durch Kieselsäure, Borsäure, Phosphorsäure, Zinnoxid u. s. w. ersetzt werden: $\text{SiO}_2 + 2\text{NaCl} + \text{O} = \text{Cl}_2 + \text{SiO}_2 \text{Na}_2$. Lässt man ein Gemenge von Salzsäure und Luft auf erhitztes kieselsaures Natrium einwirken, so erhält man eine kontinuierliche Entwicklung von Chlor. Es bildet sich zuerst Chlornatrium und Kieselsäure, welche in Gegenwart des Sauerstoffs nach obiger Gleichung auf einander einwirken. Kochsalz allein im Sauerstoffgase erhitzt wird nicht zersetzt.

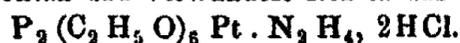
Bimstein, Backstein, Knochenasche etc. können das kieselsaure Natrium ersetzen; gebrannte Pfeifenerde dagegen ist unwirksam.

Hr. Schützenberger hat mit Hrn. Fontaine seine Untersuchungen über die Phosphorplatinverbindungen fortgesetzt. Die Verbindung $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PtCl}_2$ schmilzt bei niedriger Temperatur; bei 180° fängt sie an sich zu zersetzen unter Entwicklung von Salzsäure, Aethylen, gechlortem Aethylen und Sumpfgas. Der Rückstand besteht aus Phosphorsäure und einem schwarzen Körper von metallischem Aussehen, der Phosphor, Platin und Kohlenstoff enthält.

Behandelt man den Körper $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PtCl}_2$ mit Ammoniak, so wird er flüssig und löst sich nach und nach auf. Die Lösung hinterlässt beim Abdampfen sehr zerfließliche Krystalle des Chlorhydrats einer Basis:

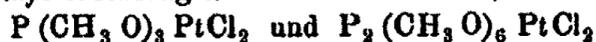


Der Körper $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PtCl}_2$ hat daher zuerst direct die Elemente des Ammoniaks fixirt, ebenso wie er sich direct mit dreifach Chlorphosphor verbindet. Die Verbindung $\text{P}_2(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_6\text{PtCl}_2$ löst sich sogleich in Ammoniak und verwandelt sich in das Chlorhydrat:



Das erste Chlorhydrat entwickelt bei 110° Ammoniak und Chlor-methyl und liefert eine neue Basis, deren Chloroplatinat in Wasser wenig löslich ist.

Die Methylverbindungen



liefern ähnliche Basen.

Hr. Schützenberger hat versucht, das Radical $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Pt}$ zu isoliren, indem er das Chlorid bei Gegenwart von Alkohol bei 50° mit Zink behandelte. Die Flüssigkeit bräunt sich, und Wasser fällt aus derselben eine braune humusartige Substanz, deren Zusammensetzung obiger Formel zu entsprechen scheint, die jedoch noch eine gewisse Menge Zink enthält.

In Fortsetzung ihrer früheren Untersuchungen haben die HH. Friedel und Silva die Einwirkung von Kali auf gechlortes Methylchloracetol $\text{CH}_3 - \text{CCl}_2 - \text{CH}_2\text{Cl}$ studirt. Durch Zersetzen dieses

Körper mit Wasser haben sie früher zwei isomere Chloride $C_8H_4Cl_2$ erhalten, von welchen das bei 75° siedende sich nur in geringer Menge bildet. Bei Anwendung von trockenem oder alkoholischem Kali erhält man im Gegentheile kleine Mengen des bei 93° siedenden Chlorids, während das bei 75° siedende vorherrscht. Das Bibromid des letzteren siedet bei ungefähr 190° . Neben diesen beiden Körpern bildet sich ein dritter in geringer Menge, der bei $40-45^\circ$ siedet und C_8H_3Cl zu sein scheint.

Zur Vergleichung haben die HH. Friedel und Silva das Studium der Reaction des Kalis (sowohl festen als alkoholischen) auf Trichlorhydrin von neuem aufgenommen, haben jedoch bis jetzt, trotz vielfacher Abänderung der Versuche, das Dichlorglycid von Reboul nicht darstellen können. Das Hauptprodukt der Reaction ist das bei 93° siedende Chlorid $C_8H_4Cl_2$, während das bei 101° siedende Dichlorglycid, wenn es sich überhaupt bildet, jedenfalls nur in sehr geringer Menge entsteht. Henry hat vor Kurzem bei der Bereitung des Dibromglycids eine ähnliche Beobachtung gemacht; das erhaltene Produkt siedete ebenfalls ungefähr 10° niedriger als der Körper von Reboul.

Nichtsdestoweniger glauben die Verfasser, dass das Dichlorglycid wirklich bei 101° siedet, und sind damit beschäftigt, die Bedingungen aufzusuchen, unter welchen sich dasselbe bildet.

Das bei 93° siedende Chlorid verbindet sich bei 120° mit Salzsäure und regenerirt gechlortes Methylchloracetol.

Hr. A. Lebel hat die optischen Eigenschaften des Amylaminlauns untersucht und beobachtet, dass dieser Körper sowohl in Lösung, als im krystallisirten Zustande die Polarisationsene dreht.

Hr. E. Grimaux hat eine grössere Arbeit über die Derivate des Tetrachlornaphtalins $C_{10}H_8Cl_4$ begonnen. — Durch Einwirkung von Wasser auf diesen Körper bei $200-210^\circ$ hat er eine in heissem Wasser lösliche Substanz erhalten, die beim Erkalten in kleinen Krystallen anschiesst und bei 142° schmilzt. Dieselbe enthält $C_{10}H_8Cl_2 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$ und es scheint demnach, dass 2 Atome Chlor im Tetrachlornaphtalin fester gebunden sind als die beiden anderen.

Mit Salzsäure oder Bromwasserstoff der Destillation unterworfen, verwandelt sich dieser Körper in eine bei 109° schmelzende, aus heissem Wasser in langen Nadeln krystallisirende Verbindung.

Hr. E. Grimaux macht sodann der Gesellschaft ein kurzes Lehrbuch der organischen Chemie (*Chimie organique élémentaire*) zum Geschenk, welches seine an der Medicinschule gehaltenen Vorlesungen umfasst. Dasselbe, hauptsächlich für die Mediciner bestimmt, enthält eine Menge practischer Thatsachen; der Verfasser hat jedoch auch den theoretischen Theil nicht vernachlässigt, und es ist ihm gelungen,

beide Elemente innig zu verschmelzen. Ich erwähne das Erscheinen dieses Lehrbuches, weil es eins der wenigen französischen ist, welches die Chemie auf Grundlage der neueren Theorien aufbaut.

Hr. Pisani reclamirte die Priorität für die Analyse des Montebasits von Moissenet, welche nach ihm von Rammelsberg veröffentlicht worden (diese Berichte 1872 p. 78). Er hatte in einer der Academie am 26. December 1871 vorgelegten Notiz gezeigt, dass dieses Mineral nichts anders als Amblygonit ist.

104. R. Gerstl, aus London den 4. Mai.

In der vorgestrigen Versammlung der Chemical Society hielt Hr. Riley einen Vortrag über „Eisen- und Stahlfabrikation“. Er sprach hauptsächlich über den Einfluss, den die verschiedenen, im Roheisen vorkommenden, Elemente auf dasselbe ausüben; über die Rolle, welche jene Elemente bei der Verarbeitung des Rohmaterials zu Schmiedeisen und zu Stahl spielen, und über die mannigfachen Frischprocesse. Der Vortragende bezweifelt die Behauptung, dass die Kohle eine bestimmte Verbindung mit dem Eisen bilde. Von Hrn. Snelus ausgeführte Experimente zeigten, dass man gepulvertes Roheisen durch Sieben und Waschen in mehrere Arten Materials trennen könne, die viel weniger und viel mehr Kohle enthalten als der ursprüngliche Stoff. Der Unterschied zwischen grauem und weissem Roheisen glaubt Hr. Riley auf Rechnung einer Verschiedenheit an Schwefelgehalt setzen zu müssen. In Fällen, wo in grauem Roheisen variirende Mengen Schwefels auftreten, liegt der Grund wohl in beschleunigterer oder, bezüglich, verlangsamter Abkühlung. Silicium findet sich beinahe in allen Eisenarten, und in sehr variirenden Mengen. Der Verfasser stellte eine Legirung von Eisen und Silicium dar, welche 21.7 Procent des Letztern enthielt; die Legirung ist unlöslich in Salzsäure und nur wenig löslich in Königswasser. Die Vortheile, welche die Gegenwart von Titan dem Eisen geben soll, werden vom Verfasser für nur sehr gering angeschlagen. Was die Puddlingsprocesse betrifft, so sprach sich Hr. Riley sehr günstig aus über das neue Maschinen-Puddeln nach dem amerikanischen Systeme.

In der vorherigen Sitzung hatten wir die folgenden Mittheilungen:

E. A. Letts, „Ueber Benzyl-Isocyanat und Cyanurat“, und Derselbe „Ueber eine Natrium-Glycerin-Verbindung“. Beide Arbeiten sind bereits in Ihrer Gesellschaft zum Vortrage gekommen und erschienen seither in den „Berichten“*).

Hr. Dr. Thorpe „Phosphorpentasulfid und Tetrachlorkohlen-

*) Diese Berichte, V. 90 und 159.

stoff“. Die beiden Körper wirken auf einander nicht ein, selbst wenn man eine Woche lang auf 200° erhitzt.

Derselbe, „Löslichkeit von Chlorsilber in concentrirter Salpetersäure“. Sorgfältige Versuche ergaben, dass in 100,000 Theilen Säure etwa 2 Theile Chlorid sich lösen, und dass die Gegenwart von niedrigeren Oxydationsstufen des Stickstoffs ohne Einfluss ist auf dieses Löslichkeitsverhältniss, dass aber durch Licht geschwärztes Chlorid weniger löslich ist, — auf 100,000 Theile Säure nur 0.8 des geschwärzten Chlorides.

Hr. Prof. Himly, „Ueber Bestimmung von Kohlensäure im Seewasser“. Bekanntlich kann das Gas niemals vollständig aus dem Seewasser ausgetrieben werden durch Kochen, weder bei gewöhnlichem Drucke, noch im Vacuum. Der Verfasser bestimmt daher die Menge der Kohlensäure in einem gemessenen Volum Wassers durch Zusetzen von salpetersaurem Baryt, salpetersaurem Ammoniak und Aetzammoniak, wodurch alle Kohlensäure niedergeschlagen wird. Um Wasser aus grossen Tiefen zu sammeln bedient sich Hr. Prof. Himly eines an beiden Enden mit Zapfhähnen versehenen Cylinders, der beim Hinablassen offen ist, dessen Hähne aber, wenn der Cylinder gefüllt worden, mittelst Federn sich schliessen, — die Thätigkeit der Federn regulirt man durch einen Electromagneten.

Hr. Prof. Hofmann, dessen Besuchs wir uns wieder einmal erfreuten, bemerkte, dass die Bildung des Benzylisocyanates einen interessanten Vorlesungsversuch abgibt, um die verschiedene Lagerung des Chlors in den isomeren Chlorsubstitutionsprodukten aus der aromatischen Reihe ersichtlich zu machen. Er zeigte dies sodann an den zwei aus Toluol mittelst Chlor erhaltenen Isomeren, wovon das eine in Berührung mit cyansaurem Silber mit Heftigkeit explodirt, während das andere nicht beeinflusst wird.

Zum Schlusse der Sitzung sprach dann Hr. Hofmann über die Darstellung des Phosphorwasserstoffs aus Jodphosphonium, über die Freisetzung des Aethylphosphins aus Aethylphosphonium durch Wasser, und erläuterte die Erklärungen durch Experimente. Das Nähere ist schon vor einiger Zeit in diesen Blättern erschienen*).

Aus der Royal Society ist bloss die Fortsetzung der Untersuchungen über die Opiumbasen von Hrn. Dr. Wright zu melden. Derselbe hat die in meinem jüngsten Briefe erwähnten Polymeren des Codeïns — von denen $C_{72}H_{84}N_4O_{12}$ und $C_{144}H_{168}N_8O_{24}$ isolirt und analysirt wurden — der Einwirkung verschiedener Körper unterworfen. Ich übergehe die Details der längern Abhandlung und fasse die wichtigeren Ergebnisse und Reactionen in der folgenden Tabelle zusammen:

*) Diese Berichte, IV. 200, 488.

Reagens u. s. w.	Codein.	Dicodein.	Tricodein.	Tetracodein.
Alkohol.	Löslich.	Löslich.	Löslich.	Löslich.
Aether.	Löslich.	Löslich.	Löslich.	Unlöslich.
Charakter der Base.	Krystallinisch, luftbeständig.	Amorph, luftbeständig.	Amorph, oxydirt langsam, wenn feucht.	Amorph, oxydirt langsam, wenn feucht.
Charakter des Hydrochlorates.	Krystallisirt mit $2H_2O$ für C_{17} ; dies Wasser geht nicht fort bei 100° .	Krystallisirt mit $3H_2O$ für C_{17} ; Wasser geht fort bei 100° .	Nicht krystallinisch, leicht zerflieslich.	Nicht krystallinisch, zerflieslich.
Eisenchlorid.	Nichts.	Nichts.	Nach einiger Zeit rothviolette Färbung.	Unmittelbar rothviolette Färbung.
Salpetersäure.	Hochgelbe Färbung.	Ebenso.	Blutroth.	Blutroth.
Einwirkung von Salzsäure, nicht zu weit getrieben.	Produkt enthält Cl auf C_{17} , bei fernerer Einwirkung Cl_2 auf C_{17} .	Produkt hat Cl auf C_{17} .	H_2O eliminirt für C_{17} ; Produkt hat kein basisches Cl.	Nichts.
Einwirkung von HJ bei Gegenwart von Phosphor, nicht zu weit getrieben.	Polymerisirt unter Abscheidung von CH_3 für je C_{17} ; bildet Basen, abgeleitet von $(C_{17}H_{21}NO_2)_n$, H_2 sich anlagernd für je C_{17} im Produkte.	Polymerisirt unter Abscheidung von CH_3 für je C_{17} ; von $(C_{17}H_{20}NO_2)_n$ stammende Basen bildend, indem sich H für je C_{17} im Produkte anlagert.	Nichts.	CH_3 tritt aus für C_{17} ; das Produkt stammt von $(C_{17}H_{19}NO_2)_n$; kein H lagert sich an, aber J tritt an die Stelle von HO.
Einwirkung von Schwefelsäure, nicht zu weit geführt.	Polymerisirt, bildet successive Di-, Tri- und Tetracodein.	Bildet nur Tetracodein.	Nichts.	Nichts.
Aus Reactionen und Eigenschaften abgeleitete Formel.	$C_{26}H_{43}N_3O_6$.	$C_{17}H_{26}N_4O_{13}$.	$C_{106}H_{136}N_6O_{18}$.	$C_{144}H_{188}N_8O_{24}$.
Physiologische Wirkung von 0.1 Gramm wasserfreien Hydrochlorates, subcutan in Katzen injicirt.	Grosse Reizbarkeit, Gehirncongestion, Erweiterung der Pupille; kein Durchfall, kein Erbrechen.	Keine Reizbarkeit, keine Gehirncongestion, Erweiterung der Pupille, Erbrechen.	Ein wenig Reizbarkeit, Erbrechen in einigen Fällen, in andern Speichelfluss und Stuhlgang.	Keine Reizbarkeit, in allen Fällen Erbrechen, Speichelfluss oder Durchfall; grosse Niedrigschlagheit.

105. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

2231. J. T. Smith, London. (Für C. M. Tessié du Motay, Paris.) „Darstellung von Ammoniak.“

Datirt 25. August 1871.

Zur Gewinnung des Ammoniaks dienen die Stickstoffverbindungen des Titans, $Ti-N$, Ti_2N_2 und Ti_3N_3 , welche bei hohen Temperaturen mit Wasserstoff behandelt werden. Man kann den Prozess dadurch continuirlich machen, dass man über die genannten Salze abwechselnd Wasserstoff und Stickstoff leitet.

2232. J. T. Smith, London. (Für C. M. Tessié du Motay, Paris.) „Chlorbereitung.“

Datirt 25. August 1871.

Man leitet einen Strom von Salzsäuregas über zur Rothgluth erhitztes Mangan-superoxyd, wodurch eine Portion Chlor erhalten wird. Leitet man dann einen Strom von Sauerstoff über den Rückstand, so entstehen gasförmige Verbindungen, welche eine weitere Menge von Chlor geben, wenn man sie durch Gefässe durchleitet, in denen sich Manganoxydul und unterchlorigsaurer Kalk befinden.

2243. H. Y. D. Scott, Ealing, Engl. „Behandlung von Cloakenflüssigkeiten.“

Datirt 26. August 1871.

Hauptzweck des Verfahrens ist die Reinigung der Abflusswässer. Man schlägt die festen Partikeln durch Zusetzen von Kalk nieder, — 16 bis 32 Gram. Kalk auf je eine Gallone Flüssigkeit, sammelt den Niederschlag und trocknet ihn auf heissen Platten. Die während des Niederfallens mit dem Kalk sich verbindende Kohlensäure wird durch Calciniren ausgetrieben. Die gebrannte Masse, aus Aetzkalk und phosphorsaurem Kalk nebst einigen andern Stoffen bestehend, kann entweder als Kalkdünger oder neuerdings als Präcipitant für die Cloakenflüssigkeit verwendet werden; im letztern Falle wiederholt man das Niederschlagen mit derselben Menge Kalkes so oft, bis dieser reich genug an Phosphorsäure geworden, um einen werthvollen Mineraldünger abzugeben.

2247. K. W. Zenger, Prag. „Gasfabrikation und Gewinnung von Graphit.“

Datirt 26. August 1871.

Die zur Darstellung von Leuchtgas bestimmten Kohlen werden bis zu einem viel niedrigeren Grade wie beim üblichen Verfahren erhitzt, und erst die, in dieser massigen Wärme gewonnenen, gasförmigen Produkte werden in einer zweiten Retorte einer dunkeln Rothgluth ausgesetzt. Hier werden die erwähnten Produkte unter Ablagerung von Graphit zersetzt und die gasförmigen Theile führt man nun in gewöhnlicher Weise in die Gasometer.

2252. C. T. Burton, Aylesbury, Engl. „Papierbrei.“

Datirt 28. August 1871.

Man trinkt das zerkleinerte Rohmaterial (Holz, Pflanzenfaser u. s. w.) in Kufen mit einer kalten Lösung von Chlorkalk und fügt dann etwas Aetzkalk hinzu.

2260. L. L. A. E. P. De la Peyrouse, Paris. „Reinigung von Fetten.“

Datirt 28. August 1871.

Ranzig gewordene Fette können wiederhergestellt werden durch Kochen mit kohlensauren Alkalien, gemengt mit ein wenig eines alkalischen oder erdigen Chlorides.

2266. T. Fearn, Aston bei Birmingham. „Ueberziehen mit einer Legirung von Eisen und Nickel.“

Datirt 29. August 1871.

Die Legirung wird auf den zu überziehenden Gegenstand electrolytisch niedergeschlagen. Man bereitet das Bad durch Lösen von Nickeloxydul in einer wässrigen Salmiaklösung und Anwendung einer Anode von Eisen, welche mit einer Batterie in Verbindung steht.

2267. J. Townsend, Glasgow. „Gewinnung von Alaun und von Phosphaten.“

Datirt 29. August 1871.

Einige natürlich vorkommende Phosphate werden mit Salzsäure behandelt, hierauf mit schwefelsaurem Ammoniak oder Kali, und schwefelsaurem Natron oder dergleichen Magnesia versetzt. Nach dem Ausrystallisiren des Alauns verarbeitet man die Mutterlösungen nach dem unter 995/1871 *) patentirten Verfahren.

2269. E. P. H. Vaughan, London. (Für C. Lennig, Philadelphia, Ver. St.) „Zinnsaure Alkalien.“

Datirt 29. August 1871.

Man behandelt Zinnabfälle unter beständigem Umrühren mit Aetzkallilösung (oder Aetznatronlösung) von 1.2 spec. Gew., lässt dann die Flüssigkeit ablaufen, pumpt atmosphärische Luft (oder auch blossen Sauerstoff) durch die das Zinn enthaltenden Gefässe, bringt die abgelassene alkalische Lösung wieder auf das Metall, und wiederholt diese Operationen, bis der grösste Theil der alkalischen Flüssigkeit in eine Zinnsalzlösung übergeführt worden ist. Man befördert die Reactionen, wenn man die Flüssigkeit gelinde erwärmt und erhitzte Luft über das Metall führt.

2282. H. A. Johnson, London. (Für P. Smart, Boston, Ver. St.) „Anstrichfarben.“

Datirt 30. August 1871.

Handelt von Farbmischungen, geeignet für Holz, Metall, Gewebe. Die Neuheit besteht im Vermengen der Farbstoffe mit einer Lösung von Kautschuk.

2298. W. R. Lake, London. (Für L. F. Robertson, New York.) „Behandlung von Häuten.“

Datirt 31. August 1871.

Um Häute, bevor sie gegerbt werden, zu enthaaren, behandelt man sie mit Syrup oder sonst einer zuckerhaltigen Flüssigkeit, und darauf mit einer Aetzkalkilösung.

2308. J. K. Leather, St. Helen's bei Liverpool. „Bleichkalk.“

Datirt 1. September 1871.

Bezieht sich auf den Mechanismus der Operation. Das Chlorgas, verdünnt mit atmosphärischer Luft, steigt in Schächten aufwärts; fein vertheilter Kalkstaub fällt in dieselben hinab.

2311. A. Ford, London. „Behandlung von Pflanzenölen.“

Datirt 2. September 1871.

Leinsamenöl, oder sonst ein Pflanzenöl wird, anstatt es zu kochen, mit Kupfervitriol behandelt, um es für gewerbliche Zwecke nutzbar zu machen.

*) Diese Berichte, IV, 937.

2314. A. H. Bateman, London. „Künstliches Feuermaterial.“

Datirt 2. September 1871.

Kohlen- und Coaksstaub zusammen cementirt durch Blut, thierisches Eiweiß und etwas Kalk.

2317. C. J. L. Leffler, Scheffield. „Spiegeleisen Bereitung.“

Datirt 2. September 1871.

Geschmolzenes Roheisen wird über ein erhitztes Gemenge von Coak oder Holzkohle und ein manganhaltiges Eisenerz fließen gelassen. Statt dieses Erzes kann ein Gemisch von Mangan- und Eisenoxyd verwendet werden.

2327. H. Baldwin, London. „Verhütung von Kesselstein-Bildung.“

Datirt 4. September 1871.

Die Specification handelt von zwei Flüssigkeiten; die eine dient zur Zerstörung schon gebildeter Kruste, die andere zur Verhütung der Bildung einer solchen. Erstere besteht aus: 40 Theilen Ueberschlorsäure, 10 Theilen Stickstoffoxyd, 10 Theilen Oxalsäure, 2 Theilen Caramel, 1 Theil Palmöl und 38 Theilen destillirten Wassers. Die zweite Flüssigkeit enthält 80 Theile Wermuthsalz, 10 Theile Salmiak, 5 Theile oxalsaures Ammoniak, 1 Theil Mandelöl, 1 Theil Carbonsäure und 50 Theile destillirtes Wasser. Diese letztere Composition giebt auch eine gute Maschinenschmiere ab.

2329. J. Hargreaves und T. Robinson, Widnes bei Liverpool.

„Fabrikation von Chlor.“

Datirt 4. September 1871.

Schwefelsäuregas oder dampfförmiges Schwefelsäureanhydrid wird in Gemeinschaft mit Sauerstoff über erhitztes Chlornatrium- oder -kalium geleitet; die Halogene geben ihr Chlor ab.

2364. G. White, London. (Für C. Beurle und H. Ujhely, Wien.)

„Kerzenbereitung.“

Datirt 7. September 1871.

Als Rohmaterial dient das Ozokerit genannte Fossil, entweder für sich, oder in Verbindung mit Paraffin, Talg u. s. w.

2374. J. Mactear, Glasgow. „Nebenprodukte der Sodafabrikation.“

Datirt 8. September 1871.

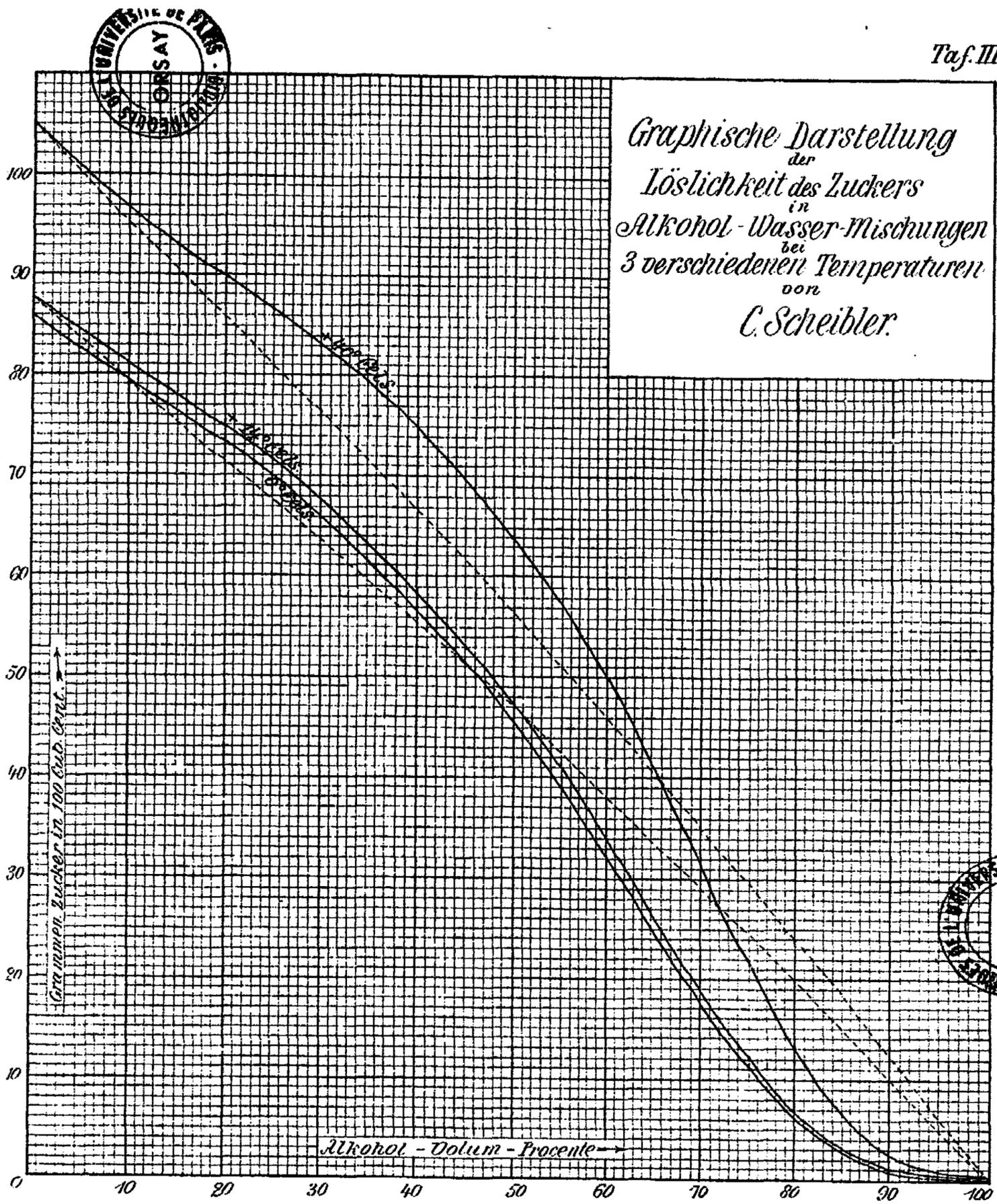
Die gelben Mutterlaugen werden mit Kalk versetzt und dann mit schwefliger Säure behandelt. Die so erhaltene Flüssigkeit zersetzt man mit Salzsäure unter Umrühren, sammelt den abgeschiedenen Schwefel und trocknet oder schmilzt ihn nun für weitere Verwendung.

2384. T. Rowan, Glasgow. „Nebenprodukte der Sodafabrikation.“

Datirt 9. September 1871.

Die abfließenden Mutterlaugen werden mit Salzsäure gemischt, der entstehende Schwefelwasserstoff wird in Lösungen von Kupfererzen geleitet, aus den niederschlagenen Sulfiden werden die bezüglichen Metalle durch Rösten isolirt.

Nächste Sitzung: Montag, 13. Mai.



Sitzung vom 13. Mai 1872.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung kommen zur Wahl

- 1) als einheimisches Mitglied
Hr. Ernst Schmidt, Dr. phil., Berlin;
- 2) als auswärtige Mitglieder

die Herren:

Carl Aeby, Docent, Bern,
B. S. Burton, Paris,
L. Ereckmann, Chemiker, Alzey,
E. Jäger, stud. chem., Strassburg.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

- 1) Verhandlungen der Berliner Medicinischen Gesellschaft 1866, 67, 68 (mit dem Wunsche des Austausches gegen die „Berichte“.)
- 2) Bericht über die Kohlen-Lager im Zsilly-Thale, den Eisenerz-Bergbau bei Gyalar und den Hüttenbetrieb der ungar. Regierung bei Vayda Hunyad in Siebenbürgen von Frédéric Weil.
- 3) Tommasi, Separat-Abdrücke.

Mittheilungen.

106. Victor Meyer und O. Stüber: Ueber die Nitroverbindungen der Fettreihe.

(Nach Mittheilung von Hrn. R. Meyer in der Sitzung eingegangen am 6. Mai.)

Erste Mittheilung. Ueber das Nitroäthan.

Die wenigen Nitroverbindungen, welche bisher in der Fettreihe bekannt sind, die Nitroderivate des Acetonitrils, ferner das Chlorpikrin, Nitroform und die diesen nahe stehenden Körper, so wie die kaum untersuchten Nitroderivate der Propionsäure und Valeriansäure, stehen ziemlich vereinzelt im System der Chemie der Fettkörper. Eine Methode zur Einführung der Nitrogruppe, wie wir eine

solche von grösster Allgemeinheit in der aromatischen Reihe besitzen, war in der Fettreihe bisher nicht vorhanden und die wenigen hier bekannten Verbindungen entstehen daher nicht durch einfache Reactionen, sondern auf mehr oder weniger complicirte Weise, welche Verallgemeinerungen kaum zulässt. Wir kennen freilich in der Fettreihe die Klasse der Salpetrigsäureäther, welche ihrer empirischen Zusammensetzung nach mit den Nitroverbindungen übereinstimmen; allein, dass diese Körper einer ganz andern Klasse von Verbindungen angehören als die wahren Nitroverbindungen, ergibt sich in schlagender Weise aus dem Verhalten derselben gegen nascirenden Wasserstoff, durch welchen sie in Ammoniak und Alkohol gespalten werden, während die Nitroverbindungen, da in ihnen der Stickstoff direct mit dem Kohlenstoff zusammen hängt ($O_2N \text{---} C_6H_5$), Aminbasen liefern. Es folgt hieraus, dass in den Salpetrigäthern das Alkoholradical unmittelbar mit Sauerstoff verbunden ist, wie die Formel $C_2H_5 \text{---} O \text{---} NO$ ausdrückt, da sonst die Bildung von Alkohol nicht zu erklären und statt dessen die der Aminbase, oder, bei etwa eintretender Spaltung, des Kohlenwasserstoffs (C_2H_6) zu erwarten wäre.

Es liess sich daher die Existenz einer Reihe den Salpetrigäthern isomerer Verbindungen vorher sehen, welche als die wahren Nitroderivate der Sumpfgasreihe anzusehn wären, und wir haben schon in einer vorläufigen Mittheilung*) angegeben, dass wir in der Einwirkung des salpetrigsauren Silbers auf Jodüre eine Methode zur Darstellung jener neuen Reihe gefunden haben. Wir hatten unsere Versuche zuerst in der Amylreihe begonnen, da wir bei der grossen Flüchtigkeit des Salpetrigäthers der Aethylreihe (Siedepunkt $+ 16^\circ C.$), welchem das zu erwartende Isomere möglicherweise ähnlich sein konnte, eine Unterscheidung durch den Siedepunkt für schwieriger hielten, als in der weniger flüchtigen Amylreihe. Nachdem wir indessen hier die grosse Siedepunktsdifferenz (circa $50^\circ C.$) kennen gelernt hatten, welche die neue von der bisher bekannten Verbindung unterscheidet, wandten wir uns zur Untersuchung der Aethylreihe, über deren erste Ergebnisse wir im Folgenden berichten:

Einwirkung von Jodäthyl auf salpetrigsaures Silber.

Jodäthyl, auf trocknes salpetrigsaures Silber**) gegossen, geräth sogleich in lebhaftes Kochen; gleichwohl haben wir zur Vollendung der Reaction jedesmal die Mischung noch einige Stunden im Wasserbade am aufsteigenden Kühler erhitzt. Das gebildete Produkt wird im Oelbade abdestillirt und sodann durch Rectification gereinigt.

*) Diese Berichte V, S. 203.

**) Das Silbernitrit wurde stets durch Fällung bereitet. Es ist zu bemerken, dass Bromäthyl, selbst bei anhaltendem Kochen, in offenen Gefässen nicht auf salpetrigsaures Silber einwirkt.

Bei der Anstellung des entsprechenden Versuchs in der Amylreihe erhielten wir so ein Produkt, welches zu seiner Reinigung einer sehr lange fortgesetzten systematischen Fraktionirung bedurfte und welches wir trotzdem nicht in völlig reinem Zustande erhalten konnten. In der Aethylreihe dagegen vollzieht sich die Reinigung ohne die allergeringsten Schwierigkeiten; wird das Produkt mit eingesenktem Thermometer destillirt, so geht zuerst eine flüchtige, stark jodhaltige Flüssigkeit über, von der nachher die Rede sein soll; alsbald aber steigt das Thermometer über 100° und das nunmehr übergehende Produkt braucht nur noch ein- bis zweimal rectificirt zu werden, um völlig constant bei $111-113^{\circ}$ zu sieden. Das Produkt erwies sich vollkommen jodfrei, ergab dagegen bei der Kaliumprobe einen beträchtlichen Stickstoffgehalt; seine Zusammensetzung ist, wie nach seiner Bildungsweise zu erwarten war: $C_2H_5NO_2$, es ist also isomer mit dem salpetrigsauren Aethyl, von welchem es sich indessen durch einen um $96^{\circ}C.$ höher liegenden Siedepunkt unterscheidet. Wir bezeichnen diese Verbindung, welche man sich ohne jede Schwierigkeit in beliebig grosser Menge völlig rein verschaffen kann, als Nitroäthan, und werden zeigen, dass dieser Name in der That dem Verhalten der Substanz durchaus entspricht. Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
C:	32,00	32,33
H:	6,67	6,91
N:	18,67	18,61.

Das Nitroäthan bildet eine vollkommen farblose, wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, von angenehm ätherartigem, eigenthümlichem Geruche. Mit Wasser ist es nicht mischbar und sinkt in demselben langsam unter. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,0582 bei $13^{\circ}C.$ (bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur). Es siedet vollkommen unzersetzt, wie erwähnt, bei $111-113^{\circ}C.$ (uncorrigirt). In einem Apparate, bei welchem sich der Quecksilberfaden des Thermometers ganz im Siedegefäss befand, wurde der Siedepunkt bei $737,1^{mm}$ Barometerstand zu $113-114^{\circ}C.$ beobachtet. Der Dampf des Nitroäthans, selbst weit über den Siedepunkt erhitzt, detonirt nicht. Er ist entzündlich und verbrennt mit fahler Flamme.

Die Formel $C_2H_5NO_2$ und die Molekulargrösse wurden durch die Bestimmung der Dampfdichte controlirt, welche, im Hofmann'schen Apparate im Wasserdampfströme genommen, folgenden Werth ergab: (bezogen auf $H = 1$)

Dichte gefunden.	Berechnet für $C_2H_5NO_2$.
36,9	37,5.

Bei der Untersuchung des aus salpetrigsaurem Silber und Jodamyl entstehenden Produktes beobachteten wir geringe Mengen eines

zwischen 80 und 100° siedenden Produktes*), welches dem Siedepunkt und seinem erstickenden Geruche nach das gewöhnliche Amylnitrit (Siedepunkt 96° C.) zu sein scheint. Auch bei Ausführung der Reaction in der Aethylreihe findet eine entsprechende Erscheinung statt; es bildet sich stets eine gewisse Menge des gewöhnlichen salpetrigsauren Aethyls. Dasselbe ist bei seinem niedrigen Siedepunkt (+ 16° C) bei der gegenwärtig herrschenden Temperatur gasförmig und entweicht während der Reaction zum Theil als im Kühler sich nicht condensirendes Gas, welches in mit Wasser gefüllten und in Wasser umgestülpten Reagensgläsern aufgefangen und an seinen charakteristischen Eigenschaften, dem Geruche, der leichten Entzündlichkeit, der intensiven, fahlen Flamme, mit der es verbrennt u. s. w., erkannt wurde. Ein anderer Theil des Aethylnitrits bleibt in der Flüssigkeit gelöst und ist in der oben erwähnten, jodhaltigen flüchtigen Flüssigkeit enthalten. Es gelang uns unter keinen Umständen das ganze Jodäthyl in die Reaction zu verwickeln, sondern stets war das bei der Rectification zuerst übergehende Produkt stark jodhaltig. Wir haben auf jede Weise versucht, das Jodäthyl vollständig auszubeuten, doch immer vergeblich. Gleichviel ob wir die Mischung von Jodäthyl und Silbernitrit Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren erhitzen, ob wir einen Ueberschuss von Silbernitrit anwandten und dies langsam in kleinen Portionen in das (von selbst ins Sieden gerathende) Jodäthyl eintrugen, immer blieb etwa $\frac{1}{4}$ des Jodäthyls unangegriffen. Gleichzeitig beobachteten wir (im letzten Falle) in dem sich bildenden Jodsilber die Abscheidung einer gewissen Menge weisser nadelförmiger Krystalle, in welchen möglicher Weise die Ursache der nicht vollständig theoretischen Ausbeute zu suchen ist. Man weiss, dass bei Einwirkung von Jodüren auf Cyansilber das entstehende Carbylamin sich mit Cyansilber vereinigt; vielleicht sind jene Krystalle eine entsprechende Vereinigung von Salpetrigäther mit Silbernitrit, wodurch ein Theil des letzteren der Reaction entzogen und daher Jodäthyl übrig gelassen wird. Zu einer Untersuchung der Krystalle reichte die erhaltene Quantität nicht aus.

Die flüchtige Flüssigkeit, welche bei der Rectification des Produktes auftritt, ist ihren Eigenschaften nach wohl nichts andres als eine Mischung von salpetrigsaurem Aethyl mit dem unangegriffenen Jodäthyl; sie enthält Stickstoff und Jod und riecht sowohl nach Jodäthyl als nach salpetrigsaurem Aethyl; sie beginnt bei der leisesten Erwärmung zu sieden und es entweicht zuerst Aethylnitrit; der Siedepunkt steigt ohne constant zu werden von 80 bis über 80°, um sich dann schnell zum Siedepunkt des Nitroäthans zu erheben und hier völlig constant zu bleiben. Da sich das Jodäthyl und Aethyl-

*) Diese Berichte, I. c.

nitrit durch Fraktioniren nicht trennen liessen, so vermutheten wir einen Augenblick, die Flüssigkeit sei eine Verbindung der beiden, doch macht es das Fehlen eines constanten Siedepunkts viel wahrscheinlicher, dass sie nur eine mechanische Absorption von Aethylnitrit in Jodäthyl ist.

Einwirkung von Eisen- und Essigsäure auf das Nitroäthan.

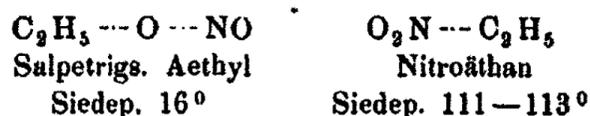
Wenn die Anschauung, die wir uns von der Constitution des Nitroäthans gebildet hatten, richtig war, so musste dasselbe bei der Reduction Amidoäthan (Aethylamin) liefern; der Versuch hat diese Voraussetzung vollkommen bestätigt. Bei der Ausführung desselben empfiehlt es sich, die sogleich zu erwähnenden Vorsichtsmaassregeln anzuwenden, da man dann das Aethylamin sofort völlig rein erhält, während dasselbe, wenn man die Reaction zu stürmisch verlaufen lässt, mit geringen Mengen von Zersetzungsprodukten verunreinigt ist.

Das Nitroäthan wird in einem Kolben mit einem Ueberschusse von Eisenfeilspähnen versetzt, darauf Essigsäure und einige Tropfen Wasser hinzugefügt. In der Kälte findet keine Einwirkung statt, erwärmt man aber, so tritt eine heftige Reaction ein, bei welcher die Flüssigkeit in stürmisches Sieden geräth, wenn man nicht kühlt. Man taucht deshalb, sobald sich der Beginn der Reaction zeigt, den Kolben in kaltes Wasser und lässt die Reaction sich so langsam vollenden, dass die Flüssigkeit niemals siedet. Verfäbrt man in dieser Weise, so erhält man durch Destillation der Flüssigkeit mit Kalilauge und Auffangen der Dämpfe in verdünnter Salzsäure ohne weitere Reinigung sogleich vollkommen reines salzsaures Aethylamin. Die Reaction verläuft äusserst glatt und liefert eine vortreffliche Ausbeute an Aethylamin; ihr Verlauf entspricht vollkommen der Reduction von Nitrobenzol zu Anilin. Das salzsaure Salz, auf dem Wasserbade möglichst weit eingedampft, erstarrt beim Erkalten über Schwefelsäure zu einer prachtvollen, an der Luft äusserst zerfliesslichen Krystallmasse, in welcher sich zuweilen mehr als zolllange, mehrere Millimeter dicke, prismatische Krystalle abscheiden. Die Krystalle lösen sich leicht und vollständig in kaltem absolutem Alkohol, die wässerige Lösung derselben, mit Kali übersättigt, entwickelt stark ammoniakalisch riechende, sehr brennbare Dämpfe von reinem Aethylamin.

Das Platinsalz wurde in schönen, goldgelben perlmutterglänzenden Blättchen erhalten, die ohne weitere Reinigung analysirt wurden, und welche vollkommen den Habitus des Aethylaminplatinchlorids besaßen. Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Pt:	39,29	38,92
C:	9,55	9,87
H:	3,18	3,41.

Diese Reaction beweist, dass das Nitroäthan in seiner Constitution den aromatischen Nitroverbindungen entspricht und seine Isomerie mit dem Salpetrigäther muss demnach durch die schon in unserer vorläufigen Mittheilung adoptirten Formeln ausgedrückt werden:



In Bezug auf die Constitution des Nitroäthans, wie der Nitroverbindungen überhaupt bleibt noch die Frage, ob in ihnen der Stickstoff drei- oder fünfwerthig anzunehmen ist; wir lassen diese Frage, als zur Zeit noch nicht spruchreif, unerörtert.

Aus der Bildung des Nitroäthans einen Schluss auf die Constitution des salpetrigsauren Silbers ziehen zu wollen ist nicht wohl möglich, da sich, wie wir gezeigt haben, beide isomere Aethylderivate gleichzeitig bilden; man könnte vielleicht vermuthen, dass im Molekül des Silbernitrits mehrere Gruppen $NO_2 Ag$ mit einander verbunden wären, von denen die eine die Gruppe O_2N -, die andere ON - - enthielte; eine Vorstellung, die, unter Annahme von 5 werthigem Stickstoff wenigstens, nicht unmöglich ist. Doch halten wir dieselbe keineswegs, namentlich da wir nichts über die Molekulargrösse des Salzes wissen, für irgend wie bewiesen und führen dieselbe nur an, um darauf hinzuweisen, dass die gleichzeitige Bildung beider Isomeren erklärbar ist, ohne intramolekulare Umlagerung anzunehmen, welche die Thatsachen umschreibt, anstatt sie zu erklären.

Einwirkung der Alkalien auf Nitroäthan.

In Kalilauge löst sich das Nitroäthan unter freiwilliger Erwärmung auf; dasselbe ist hier nicht mechanisch gelöst, denn obwohl es mit Wasserdämpfen äusserst flüchtig ist, lässt es sich durch Kochen der mit Wasser verdünnten Lösung nicht entfernen. Uebersättigt man indessen mit verdünnter Schwefelsäure, so wird das Oel mit unveränderten Eigenschaften wieder abgeschieden. Dies Verhalten zeigt, dass das Nitroäthan schwach saure Eigenschaften besitzt und macht es wahrscheinlich, dass ein Theil des Wasserstoffs in demselben durch Metalle substituierbar ist. Diese Erscheinung ist nicht auffallend, denn wir wissen, dass das Nitroacetonitril (Knallsäure) und das Nitroform $CH(NO_2)_3$ ebenfalls durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff enthalten, und der Gedanke lag nahe, dem Knallsilber und dem Knallquecksilber entsprechende Derivate des Nitroäthans darzustellen. Dies ist uns indess bisher nicht gelungen. Die Kalilösung der Substanz ist zur Isolirung derartiger Verbindungen ungeeignet, da sie stets viel Kali im Ueberschuss enthält; andererseits sind die sauren Eigenschaften des Nitroäthans so schwach, dass dasselbe von Barytwasser selbst beim

Kochen nicht gelöst wird. In Ammoniak löst sich dasselbe dagegen beim Schütteln allmählig, allein die Hoffnung, so ein neutrales Salz darzustellen, erfüllte sich nicht, da durch die Einwirkung des Ammoniaks eine tiefere Zersetzung eintritt. Die frisch bereitete ammoniakalische Lösung scheidet zwar beim Uebersättigen mit Salzsäure unverändertes Nitroäthan ab, allein man kann weder durch Eindampfen im Wasserbade noch durch Verdunstung mittelst eines Luftstromes ein Ammoniaksalz erhalten oder in der vom überschüssigen Ammoniak befreiten Lösung mit den Salzen der schweren Metalle charakteristische Niederschläge erhalten. Versuche in dieser Richtung setzen wir fort.

Ein anderer Weg zur Isolirung von Metallderivaten des Nitroäthans schien sich in der Einwirkung von Natrium auf die Verbindung zu bieten. Sowohl von reinem als mit trockenem Benzol verdünntem Nitroäthan wird Natrium unter lebhafter Gasentwicklung angegriffen und in ein blendend weisses Pulver verwandelt; als dasselbe indessen, um es zu trocknen, gelinde erwärmt ward, wurde es unter heftigem Knall und Zertrümmerung des Gefässes zerstört. Auf dem Platinblech der Flamme genähert, verpufft es ebenfalls heftig. Es ist denkbar, dass hier eine dem Knallsilber analoge Verbindung vorliegt, weitere Versuche werden hierüber zu entscheiden haben; wir bemerken, dass sich während der Einwirkung des Natriums ein schwacher Geruch nach Ammoniakbasen bemerkbar macht, indem wohl ein Theil der Nitroverbindung amidirt wird. — Kalium, mit Nitroäthan zusammengebracht, entzündet sich augenblicklich und verbrennt mit ruhiger Flamme, wie wir bei der Prüfung der Substanz auf Stickstoff bemerkten.

Da der gewöhnliche Salpetrigäther durch Erhitzen mit Alkalien in salpetrige Säure und Alkohol zerfällt, so schien uns die Anstellung des entsprechenden Versuches mit Nitroäthan von Interesse, und wir erhitzen daher die Lösung desselben in starker wässriger Kalilauge einige Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100°. Die Verbindung wird hierbei völlig zersetzt, allein nicht in glatter Weise. Es bilden sich reichliche Mengen von Ammoniak, während die alkalische Lösung salpetrige Säure enthielt, die durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure frei gemacht und an dem bräunlichen Dampfe, dem Geruche sowie den Reactionen mit Eisenvitriol, Jodkalium und Kaliumpermanganatlösung leicht erkannt wurde. Gleichzeitig entstehen geringe Mengen eines pfeffermünzartig riechenden Oels; ob Alkohol gebildet wird, konnten wir nicht mit voller Sicherheit nachweisen, da wir denselben auf keine Weise ganz von dem ebenfalls in Wasser ziemlich löslichen und mit Wasserdämpfen leicht flüchtigen Oele trennen konnten.

Wir setzen die Untersuchung des Nitroäthans fort und werden namentlich unser Augenmerk auf die Darstellung dem Azobenzol ana-

loger Verbindungen richten. Gleichzeitig sind wir mit Versuchen zur weiteren Ausdehnung unserer Reaction beschäftigt.

Zum Schlusse möge noch folgende Beobachtung Platz finden: es ist nun mehrfach nachgewiesen, dass bei der Einwirkung der Jodüre auf Silbersalze in manchen Fällen nicht die gewöhnlichen Aether, sondern neue isomere Verbindungen entstehen. (Vergl. Carbylamine). Es schien daher von Interesse, die Einwirkung von Jodüren auf andere Silbersalze kennen zu lernen und aus diesem Grunde hat Herr C. Wurster im hiesigen Laboratorium einige Versuche in dieser Richtung begonnen. Vorläufig sei nur mitgetheilt, dass nach den Versuchen Desselben Jodäthyl auf salpetersaures Silber heftig einwirkt, dass aber die entstehende Verbindung, wie in diesem Falle zu erwarten, mit dem gewöhnlichen Salpetersäureäther identisch ist; dieselbe siedete bei 83—86°, besass den Geruch des Salpetersäureäthers und ihr Dampf zersetzte sich bei geringer Ueberhitzung unter Detonation. An der Identität kann daher nach diesen Eigenschaften nicht gezweifelt werden.

Stuttgart, I. chem. Laboratorium des Polytechnicums, Mai 1872.

107. J. Landauer: Ueber die Anwendung der Schwefelwasserstoffreactionen bei Untersuchungen auf trockenem Wege.

(Eingegangen am 9. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Bei der grossen Bedeutung, welche die Reactionen des Schwefelwasserstoffs für die analytischen Untersuchungen auf nassem Wege haben, ist es auffallend, dass für die Löthrohranalyse keine ähnliche Methode bekannt geworden ist.

Da ich auf einer längeren Reise häufig Veranlassung hatte, analytische Untersuchungen anzustellen, bei welchen mir nur das Löthrohr zu Gebote stand, so trat mir dieser Mangel lebhaft vor Augen, und dieser Umstand veranlasste mich, ein Verfahren festzustellen, welches die Sulfidreactionen auch bei Analysen auf trockenem Wege zur Anwendung bringt.

Ich fand, dass das unterschwefligsaure Natron diesem Zweck am besten entspricht.

Mischt man eine Metallverbindung mit gepulvertem $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ und setzt das Gemisch auf einer Boraxperle der inneren Löthrohrflamme aus, so treten die Schwefelwasserstoffreactionen deutlich hervor.

Diese Methode hat indessen den Uebelstand, dass leichtflüchtige Substanzen, wie Arsen- und Quecksilber-Verbindungen, nur unter Berücksichtigung besonderer Vorsichtsmassregeln Reactionen geben und dass die Färbung, welche der Perle durch die Heparbildung mitgetheilt wird, leicht zu Irrthümern Veranlassung giebt. Es ist deshalb

besser, die zu untersuchende, gepulverte Substanz mit dem genannten Reagens in einem Probirgläschen zu erhitzen. Dieses einfachere Verfahren bewährt sich vortreflich, indem nach Zersetzung des unterschweifligsauren Natrons, welche an dem auftretenden Schwefelwasserstoffgeruch leicht zu erkennen ist, die Schmelzen die charakteristischen Sulfidfärbungen in deutlichster Weise annehmen.

Da das unterschweifligsaure Natron viel Krystallwasser enthält, muss entweder dieses dem Reagens vor dem Gebrauch entzogen werden, oder man muss die Probirgläschen, um das Springen derselben durch das zurücklaufende Wasser zu verhüten, horizontal halten, in welchem Falle es rathsam ist, die Gläschen durch Baumwolle zu verschliessen.

Ich stelle die Sulfidreactionen der Metalle mit deren Verhalten zu Borax auf Platindraht in der folgenden Tabelle zusammen.

Man ersieht aus derselben, dass diese beiden Methoden sich gegenseitig in so hohem Grade ergänzen, dass nur bei wenigen Metallverbindungen noch eine specielle Nachweisung erforderlich ist.

Metalloxyde.	Verhalten zu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.	Verhalten zu Borax auf Platindraht. (In der kalten Perle.)	
		Im Oxydationsfeuer.	Im Reductionsfeuer.
Antimonoxyd	roth	farblos	grau bis farblos
Arsenige Säure	gelb	0	0
Bleioxyd	schwarz	farblos	grau bis farblos
Chromoxyd	grün ($\text{Cr}(\text{HO})_3$)	gelblich grün	smaragdgrün
Eisenoxyd	schwarz	gelb	bouteillengrün
Goldoxyd	schwarz	Wird ohnesich aufzulösen reducirt	Wird ohnesich aufzulösen reducirt
Kadmiumoxyd	gelb	farblos	grau bis farblos
Kobaltoxydul	schwarz	blau	blau
Kupferoxydul	schwarz	blau	braunroth (trübe)
Manganoxyd	hellgrün (Mn_2O_3)	violett	farblos
Molybdänsäure	braun	farblos	braun
Nickeloxydul	schwarz	rothbraun	grau bis farblos
Platinnoxyd	schwarz	Wird ohnesich aufzulösen reducirt	Wird ohnesich aufzulösen reducirt
Quecksilberoxyd	schwarz	0	0
Silberoxyd	schwarz	farblos	grau bis farblos
Uranoxyd	schwarz	gelb	bouteillengrün
Wismuthoxyd	schwarz	farblos	grau bis farblos
Zinkoxyd	weiss	farblos	grau bis farblos
Zinnoxyd	braun	farblos	farblos

108. Julius Post und H. Hübner: Vorläufige Bemerkung über leichte Abspaltung von Blausäure aus Nitro-, Dinitro-Benzol und ähnlichen Verbindungen.

(Eingegangen am 10. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Wohl absichtlich ist in die wenigsten Lehrbücher*) die schon im Jahre 1828 von Wöhler**) gemachte merkwürdige Beobachtung übergegangen, dass die Pikrinsäure beim Behandeln mit Barytwasser Blausäure abscheidet. Diese Angabe musste bei der sonst beobachteten grossen Beständigkeit der Benzolabkömmlinge unwahrscheinlich erscheinen.

Bei Gelegenheit von Versuchen über Nitrophenole beobachteten wir die auffallende Thatsache, dass sogar Dinitrobenzol beim Kochen mit Kali- oder Natronlauge rasch eine Zersetzung erleidet unter Abspaltung von Blausäure. Dieselbe wurde als Berlinerblau und Cyansilber nachgewiesen. Die Reinheit des Dinitrobenzols wurde durch den Schmelzpunkt (90°) und eine Verbrennung festgestellt. Die Alkalilauge war auf einen Gehalt an Blausäure geprüft worden und wurde bei den später wiederholten Versuchen aus Natrium bereitet.

Weitere Versuche in dieser Richtung haben bis jetzt gezeigt, dass selbst ganz verdünnte Lauge bei längerem Kochen mit Dinitrobenzol eine erhebliche Menge von Blausäure aus dem Molekül der Benzolverbindung abscheidet. Auch Mononitrobenzol liefert mit schmelzendem Kali, kurze Zeit in Berührung gebracht, Blausäure. Ob diese Zersetzung auch beim Behandeln mit verdünnter Kalilauge gelingt, ist noch nicht entschieden.

Nach diesen Beobachtungen konnte es kaum zweifelhaft sein, dass sich die Pikrinsäure ebenso wie die nitrirten Kohlenwasserstoffe verhält, da in ihr der Benzolkohlenstoff durch die Verbindung mit 4 chemisch negativen Gruppen viel mehr als in den nitrirten Kohlenwasserstoffen gelockert ist. Als wir das Verhalten der Pikrinsäure zur Kalilauge prüften, konnten wir die Angaben von Wöhler vollständig bestätigen.

Wir sind damit beschäftigt, diese Versuche auf möglichst viele Nitro- und Amidoverbindungen auszudehnen, um solche Verbindungen herauszufinden, aus welchen neben der Blausäure zur Untersuchung geeignete Spaltungsprodukte entstehen, da dies bei den Nitrobenzolen nicht der Fall zu sein scheint.

Göttingen, den 2. Mai 1872.

*) In den Lehrbüchern von Gerhardt, Kolbe, Kekulé und Limpricht fehlt diese Angabe.

**) Pogg. Ann. 18, 488.

109. Theodor Petersen: Fünffach gewässertes Natriummetasilicat $\text{Na}_2\text{O SiO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$.

(Eingegangen am 10. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Bei einem Besuche auf der chemischen Fabrik Griesheim machte mich Hr. Dr. Zschiesche auf zum Theil wohl ausgebildete Krystalle eines Natriumsilicates aufmerksam, welche aus einem, beim Verschmelzen der Rohätznatronlauge abgeschiedenen, rothen eisenoxydreichen Bodensatz erhalten wurden. Extrahirte man letzteren mit Wasser und Dampf und liess die erhaltene Lauge von 37°B . zum Absetzenlassen einige Zeit stehen, so pflegten die erwähnten Krystalle in reichlicher Menge und bis zu Zollgrösse an den Wänden der Gefässe anzuschliessen.

Sie sind ungefärbt, fast wasserhell, werden indessen an der Luft bald trübe durch Verwitterung. Beim gelinden Erwärmen schmelzen sie in ihrem Krystallwasser; nach dem Verdampfen des Wassers und Glühen bleibt eine weisse voluminöse Masse, welche in Wasser leicht wieder auflöslich ist.

Die Zusammensetzung dieses bis jetzt nicht bekannten Salzes ist mehreren Analysen gemäss $\text{Na}_2\text{O SiO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$. Ausserdem konnten nur geringe Spuren von Chlornatrium und Eisenoxyd nachgewiesen werden.

	Petersen.	Zschiesche.	Berechnet.
Kieselsäure	27.72.	27.80.	28.30.
Natron	29.04.		29.25.
Wasser	43.04.	42.87.	42.45.

Herr F. Hessenberg mass einen schönen klaren Krystall von 8^{mm} Länge im verfinsterten Zimmer mit dem Reflexionsgoniometer. Nach seinen Messungen ist die Verbindung monoklin krystallisiert mit folgenden Grunddimensionen:

Schiefer Axenwinkel $84^\circ 10'$.

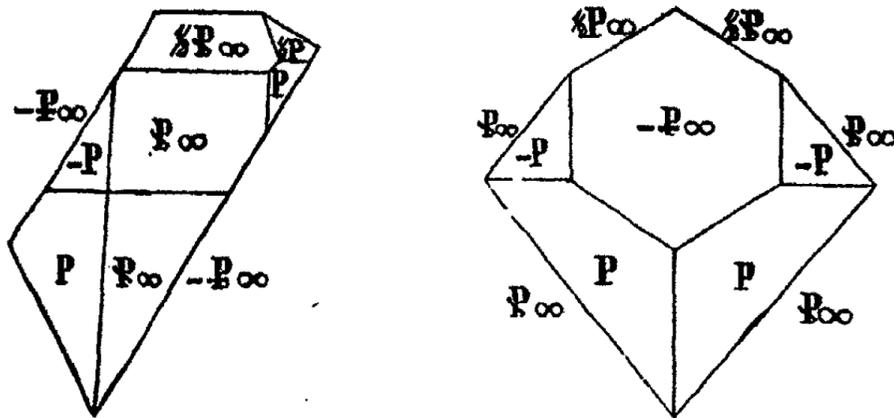
Länge der Hauptaxe: Klinodiagonale: Orthodiagonale

$$= 1,723771 : 1 : 1,4365492$$

und den Formen

$$-P \infty . P \infty . \frac{1}{2}P \infty . P . \frac{1}{2}P . -P .$$

Dabei erwiesen sich sämmtliche auserlesene Krystalle ausgezeichnet polarisch hemimorph ausgebildet, indem das Klinodoma $\frac{1}{2}P \infty$, so wie die Hemipyramiden $-P$ und $\frac{1}{2}P$ nur am oberen Ende vorkommen. Deutliche Spaltbarkeit wurde nicht bemerkt, dagegen ein muscheliger Bruch beobachtet.



Es sind vier gewässerte Salze von $\text{Na}_2\text{O Si O}_2$ beschrieben. Fritsche *) erhielt aus äquivalenten Mengen von Aetznatron und Kieselsäure hübsche rhombische, von Nordenskiöld gemessene Krystalle einer Verbindung $\text{Na}_2\text{O Si O}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$, daneben einmal ein anderes, angeblich triklines Salz $\text{Na}_2\text{O Si O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, Herrmann **) ein Salz $\text{Na}_2\text{O Si O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ aus der Mutterlauge von roher Soda, angeblich rhomboedrisch, während das von v. Ammon ***) aus Natronlauge und geglühter Kieselerde erhaltene, ebenso zusammengesetzt befundene Natriumsilicat in gut ausgebildeten monoklinen Krystallen sich darstellte; das von Yorke †) aus der Lösung einer Soda- und Kieselerdeschmelze gewonnene Salz soll der Formel $\text{Na}_2\text{O Si O}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ entsprechen haben.

Das gewässerte einfach kiesel-saure Natron darf daher ziemlich krystallisationsfähig genannt und die neue Verbindung den so eben erwähnten als ein weiteres Beweismittel für die, freilich jetzt wohl kaum mehr angefochtene Formel der Kieselsäure Si O_2 angereicht werden.

Frankfurt a. M., 8. Mai 1872.

110. E. Salkowski: Ueber die Bestimmung der Harnsäure.

(Eingegangen am 11. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die Mittheilung von Schwanert über die Bestimmung der Harnsäure, in welcher derselbe meine Betrachtungen hierüber nicht bestätigen kann, nöthigt mich, darauf hinzuweisen, dass Schwanert

*) Pogg. Ann. 43, 135.

**) Journ. f. prakt. Chem. 12, 294.

***) Liebig u. Kopp. Jahresber. 1862, 138.

†) Liebig u. Kopp. Jahresber. 1857, 533.

dabei auf meine vor ungefähr 3 Monaten erschienene ausführlichere Arbeit über diesen Gegenstand keine Rücksicht genommen hat. Ich habe den Werth für den nach Ausfällung durch Salzsäure gelöst bleibenden Antheil der Harnsäure stets grösser gefunden und halte daran fest. Ich habe ferner diesen Werth nicht constant gefunden und habe einige Fälle beobachtet, in denen der grössere Theil der vorhandenen Harnsäure der Fällung durch Salzsäure entging; ich hielt und halte mich nicht für berechtigt, positive Beobachtungen, in denen ich Versuchsfehler nicht aufzufinden vermag, zu unterdrücken, wenn sie auch scheinbar paradox und — wenn man so sagen darf — mir selbst, wie in diesem Fall, höchst unangelegen sind.

Was den von Voit und Zabelin angegebenen und von Schwannert adoptirten Correctionsfactor für (die Löslichkeit der Harnsäure betrifft, so erinnere ich — ohne mich der Natur der Sache nach auf viele Auseinandersetzungen an diesem Ort einlassen zu können — nur daran, dass unter Voits eigener Leitung Stadion neuerdings die Unhaltbarkeit desselben nachgewiesen hat. Stadion's Correction führt (von den erwähnten Ausnahmefällen abgesehen) zu ähnlichen Werthen, wie meine directe Bestimmung. — Ich hebe noch ausdrücklich hervor, dass ich die Bestimmung der Harnsäure mit Hilfe der Silberfällung durchaus nicht für eine empfehlenswerthe Methode halte, dass vielmehr ihre Bestimmung durch eine bessere ein dringendes Desiderium bleibt.

Was die Uebereinstimmung der von Schwannert durch die Silberfällung erhaltenen Zahlen mit den unter Zugrundelegung eines richtigen Correctionsfactor berechneten betrifft, so ist sie wohl als zufällig zu betrachten.

111. A. Michaelis: Ueber einige molekulare Verbindungen des Phosphorbromchlorids mit Brom.

(Eingegangen am 13. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In einer früheren Mittheilung*) habe ich eine Verbindung $\text{P Cl}^3 \text{ Br}^2$ beschrieben und dabei erwähnt, dass das Phosphorchlorür, welches bei der Darstellung dieser Verbindung übrig bleibt, die Eigenschaft besitze, nun sofort mit Brom sich verbinden zu können, wahrscheinlich weil dasselbe etwas von der Verbindung $\text{P Cl}^3 \text{ Br}^2$ gelöst enthielte. Die Richtigkeit dieser Vermuthung liess sich leicht dadurch prüfen, dass ich in eine Mischung von reinem Phosphorchlorür und Brom einen Krystall jener Verbindung hineinbrachte.

Es trat auch in der That sofort eine Krystallisation der unteren

*) Diese Berichte V. p. 9.

dunkleren Schicht ein, während sich aus der oberen erst allmählig kleinere Krystalle abschieden. Ich überzeugte mich dann, dass nur die Verbindung $\text{PCl}^3 \text{Br}^2$ diese plötzliche Krystallisation hervorzubringen vermochte; weder beim Hinzubringen von Phosphorsuperchlorid, noch von Phosphorsuperbromid trat dieselbe ein. Der so erhaltene Körper unterschied sich von der Verbindung $\text{PCl}^3 \text{Br}^2$ nur durch seine dunklere Farbe, so dass ich denselben zuerst für identisch mit dieser Verbindung hielt, und sein dunkleres Aussehen auf Rechnung anhaftenden Broms schob, da ja auch Phosphorsuperbromid viel Brom mechanisch aufzunehmen vermag.

Spätere quantitative Untersuchungen ergaben jedoch, dass die erhaltene Verbindung eine sehr grosse Quantität Brom mehr besass als der Chlorbromphosphor $\text{PCl}^3 \text{Br}^2$, und dass dies Brom auf keine Weise sich von der Verbindung trennen liess, ohne dieselbe zu zersetzen. Bevor ich die Analysen mittheile, bemerke ich noch, dass es mir nicht möglich gewesen ist, diese Verbindung vollkommen frei, entweder von anhaftendem Brom, oder von anhaftendem Phosphorchlorür darzustellen. Sucht man letzteres durch eine poröse Thonplatte im Vacuum, oder unter einer mit trockner Luft gefüllten Glasglocke zu entfernen, so schwindet die Verbindung immer mehr hin, bekommt gelbe Ränder und schliesslich bleibt nichts als eine Spur PBr^5 .

Eine möglichst von PCl^3 befreite Menge der obigen Verbindung gab folgende Resultate.

1,0491 Grm. Subst. lieferten 2,7225 Grm. Bromsilber + Chlor-silber und 0,2648 Grm. $\text{P}^2 \text{O}^7 \text{Mg}^2$, entspr. 0,07396 Grm. P = 7,05 pCt. 1,1152 Grm. Chlorbromsilber ergaben beim Glühen im Chlorgas einen Verlust von 0,1630 Grm. Daraus berechnen sich 0,7151 Grm. Brom = 68,16 pCt. und 0,2578 Grm. Cl = 24,57 pCt.

Diese Zahlen stimmen auf die Formel $\text{PCl}^3 \text{Br}^4$ unter der Voraussetzung, dass der Verbindung 2,6 pCt. Phosphorchlorür anhafteten.

Berechnet.	Gefunden.
Br = 68,08	68,16
Cl = 24,72	24,57
P = 7,2	7,05
<hr/> 100,00	<hr/> 99,78

Danach hat also diese Verbindung die Zusammensetzung $\text{PCl}^3 \text{Br}^4$. Ich untersuchte noch, ob sich vielleicht durch längeres Schütteln mit Phosphorchlorür ein Molekül Brom entfernen liesse. Die feingepulverte Substanz wurde zu diesem Zweck einen ganzen Tag mit Phosphorchlorür unter häufigem Umschütteln in Berührung gelassen und dann durch schnelles Abpressen zwischen zwei vorher stark erhitzten, und im Vacuum erkalteten Thonplatten möglichst von Phosphorchlorür befreit. Bei der Analyse erhielt ich dann folgende Zahlen:

1,1636 Grm. Subst. ergaben 3,0590 Grm. Bromsilber + Chlorsilber und 0,2946 Grm. $P^2O^7Mg^2$, entspr. 0,08227 Grm. P = 7,07 pCt. 0,9918 Grm. Chlorbromsilber ergaben nach dem Glühen im Chlorgas eine Gewichts-differenz von 0,1383 Grm. Daraus berechnen sich 0,7862 Grm. Br = 67,41 pCt. und 0,3008 Grm. Cl = 25,80 pCt.

Diese Zahlen ergeben die Zusammensetzung $PCl^3 Br^4 + 3,761$ pCt. PCl^3 .

Berechnet.	Gefunden.
Br = 67,41	67,40
Cl = 25,80	25,25
P = 7,07	7,35
100,28	100,00

Die Verbindung war also unverändert geblieben.

Ich analysirte schliesslich noch die untere dunkle Flüssigkeit, welche man beim Hinzufügen von Brom zu überschüssigem Phosphorchlorür erhält, und welche bei ihrer Krystallisation unter Phosphorchlorür die Verbindung $PCl^3 Br^4$ lieferte.

0,6517 Grm. dieser Flüssigkeit lieferten 1,6592 Grm. Bromsilber + Chlorsilber und 0,1246 Grm. $P^2O^7Mg^2$, entspr. 5,32 pCt. P. 0,7673 Grm. Chlorbromsilber gaben beim Glühen im Chlorgas eine Gewichts-differenz von 0,1262 Grm., entspr. 0,48883 Grm. Br = 74,99 pCt. und 0,1259 Grm. Cl = 19,33 pCt.

Dieser Analyse nach enthält die Flüssigkeit 100 Gwth. PCl^3 und 299,8 Gwth. Brom, also nahezu dreimal so viel Brom als Phosphorchlorür. Annähernd würden obige Zahlen auch auf die Formel $PCl^3 Br^4$ (genau auf $PCl^3 Br^{4,153}$) stimmen, wie folgende Vergleichung zeigt.

Berechnet.		Gefunden.
100 Gwth. $PCl^3 + 299,8$ Gwth. Br		
= $PCl^3 Br^{4,153}$	$PCl^3 Br^4$	
Br = 74,99	74,42	74,99
Cl = 19,37	19,82	19,33
P = 5,64	5,76	5,32
100,00	100,00	99,64

Das Verhalten dieser Flüssigkeit war folgendes. Als ich in dieselbe einen Krystall von $PCl^3 Br^4$ brachte, erstarrte dieselbe theilweis unter Abscheidung von überschüssigem Brom. Hinzugefügtes Phosphorchlorür verursachte Erwärmung und Zischen, indem nun alles Brom in die Verbindung $PCl^3 Br^4$ übergeführt wurde.

Die Entstehung von $PCl^3 Br^4$ erklärt sich jetzt leicht. Die untere schwere Flüssigkeit, welche sich beim Zusammenbringen von PCl^3 und Br. bildet, ist offenbar eine übersättigte Lösung von $PCl^3 Br^2$ im Brom. In dem Moment, wo durch etwas festes $PCl^3 Br^2$ die Kry-

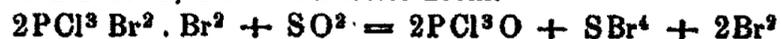
stallisation dieser Flüssigkeit vor sich geht, verbindet sich das Phosphorbromchlorid mit dem überschüssigen Brom, es krystallisiert mit diesem zusammen, ebenso wie ein Salz aus einer wässrigen Lösung mit Krystallwasser sich ausscheidet.

Das Verhalten der Verbindung $\text{PCl}^3 \text{Br}^4$ bestätigt durchaus diese Ansicht.

Die genannte Verbindung bildet grosse, schöne Krystalle von dunkelrother Farbe, welche einen blauen Reflex besitzen. Hat man einmal etwas von der Verbindung dargestellt, so kann man sich leicht unbegrenzte Mengen derselben verschaffen, da sie, wie oben gezeigt, ein Gemenge von Phosphorchlorür und Brom unter ziemlich bedeutender Erwärmung sofort erstarren macht. Dieser Vorgang ist deshalb sehr instructiv, weil man auf keine andere Weise eine plötzliche Krystallisation des Produktes der Einwirkung von PCl^3 auf Br hervorzubringen vermag.

In der Wärme schmilzt die Verbindung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die sich allmählig in zwei Schichten theilt. Beim Erkalten entstehen wieder die ursprünglichen Krystalle. Mit viel Wasser zersetzen sich diese in Phosphorsäure, Salzsäure, Bromwasserstoff und freies Brom, mit wenig Wasser in Phosphoroxchlorid, Phosphoroxbromid, Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff und freies Brom.

Gegen trockne schweflige Säure zeigt der Chlorbromphosphor $\text{PCl}^3 \text{Br}^4$ ein ähnliches Verhalten, wie ein Gemenge von PCl^3 und Br im Verhältniss von je 1 Molekül, von welchem ich früher gezeigt habe*), dass es sich mit schwefliger Säure in $\text{PCl}^3 \text{O}$ und SBr^4 (resp. SBr und Br^3) umsetzt. Die Verbindung $\text{PCl}^3 \text{Br}^4$ giebt dem entsprechend $\text{PCl}^3 \text{O}$, SBr^4 und freies Brom.



Während ich mit diesen Arbeiten beschäftigt war, kam mir eine Abhandlung von Hrn. Prinvault in dem Compt. rend. [74. 868]**) über denselben Gegenstand zu Gesicht und ich habe nicht verfehlt einige Versuche desselben zu wiederholen.

Zunächst liess ich zu Phosphorchlorür sehr viel überschüssiges Brom hinzufliessen, ungefähr so, dass auf ein Molekül PCl^3 4 Moleküle Brom kamen. Es entstand dadurch unter ziemlich starker Erwärmung eine gleichförmige ölige Flüssigkeit, welche nach einigen Minuten eine grosse Menge Krystalle auszuscheiden begann. Nach Verlauf von ungefähr zwei Stunden war fast die ganze Menge erstarrt, und ich liess nun die Mutterlauge durch einen mit Asbest lose verstopften Trichter abfliessen. Die so erhaltenen Krystalle bildeten braune Nadeln mit schön grünem Reflex. Dieselben waren von grosser Unbe-

*) Jen. Zeitschr. 6. 297. Zeitschr. f. Chem. VII. 185.

***) Diese Berichte V. 824.

ständigkeit, so dass es unmöglich war, sie gänzlich von der anhaftenden Mutterlauge zu trennen. Die Analyse konnte daher nur annähernde Zahlen ergeben.

0,6179 Grm. Substanz lieferten 1,5062 Grm. Chlorsilber + Bromsilber und 0,0996 Grm. $P^2 O^7 Mg^2$, entspr. 0,02781 Grm. P = 4,5 pCt. 0,8971 Grm. Chlorbromsilber erlitten beim Glühen im Chlorgas eine Gewichts-differenz von 0,1700 Grm. Daraus berechnen sich 0,5129 Grm. Br. und 0,0744 Grm. Cl = 12,04 pCt. Diese Zahlen stimmen annähernd auf die Formel $PCl^3 Br^3$.

Berechnet.	Gefunden.
Br = 82,31	83,00
Cl = 13,70	12,04
P = 3,99	4,50
<hr/> 100,00	<hr/> 99,54

Diese Krystalle sind also identisch mit der von Hrn. Prinvault beschriebenen Verbindung $PCl^3 Br^3$. Dieselbe ist jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur ein fester Körper und nicht nur bei vier bis fünf Grad, wie Prinvault angiebt. Die Verbindung schmilzt bei ungefähr $25^{\circ} C$. und bildet beim Erkalten sofort wieder die ursprünglichen Krystalle. Dass dieselben trotz ihres hohen Bromgehaltes einen farblosen Dampf bildeten, wenn man sie bei einer 90° nicht übersteigenden Temperatur destillirt, wie dies Prinvault beobachtet haben will, kann ich durchaus nicht bestätigen, der Dampf ist im Gegentheil von der Farbe des Bromgases. Fügt man zu der Verbindung Phosphorchlorür hinzu, so zerfallen die Krystalle allmählig, indem sich die ungefähr $PCl^3 Br^3$ zusammengesetzte Flüssigkeit bildet. Mit überschüssigem Phosphorchlorür erstarrt dieselbe beim Hineinbringen eines Krystalles von $PCl^3 Br^4$ zu dieser Verbindung.

Hr. Prinvault giebt der Verbindung $PCl^3 Br^3$ die Constitutionsformel $PBr^3 3ClBr$. Diese schien mir aus vielen Gründen durchaus unwahrscheinlich zu sein, und ich stellte daher einen Versuch zur Entscheidung über diese Frage an.

Wenn dem Körper die Formel $PBr^3 3ClBr$ zukäme, so müsste aus demselben durch Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid offenbar Phosphoroxybromid und Chlorbrom entstehen, war derselbe aber ein Additionsprodukt von Brom und $PCl^3 Br^2$, so musste aus demselben Phosphoroxychlorid und freies Brom hervorgehen.

Trockne schweflige Säure wirkt auf $PCl^3 Br^3$ in der Kälte nur sehr langsam und ohne jede Erwärmung ein, beim gelinden Erhitzen im Wasserbad erfolgte die Umsetzung jedoch ziemlich rasch. Bei der fractionirten Destillation der erhaltenen Flüssigkeit erhielt ich nur freies Brom, Phosphoroxychlorid und Bromschwefel, doch nicht eine Spur von Phosphoroxybromid. Danach ist es also sicher, dass die

Verbindung PCl^3Br^2 nicht die Constitution $\text{PBr}^5\text{3ClBr}$ besitzt, sondern als ein Additionsprodukt von PCl^3Br^2 und Br , als $\text{PCl}^3\text{Br}^2(\text{Br}^2)^3$ betrachtet werden muss.

Diese Additionsprodukte PCl^3Br^4 und PCl^3Br^5 erscheinen auf den ersten Blick etwas befremdend; wenn man jedoch das Verhalten von PCl^5 und von PCl^3O betrachtet, so verlieren dieselben alles auffallende.

Das Phosphorsuperchlorid hat die ausgesprochne Neigung sich mit anderen Chloriden zu molekularen Additionen zu verbinden. So bildet sich durch Einwirkung von Chlorjod auf Phosphorsuperchlorid eine Verbindung PCl^5JCl^* in schönen rothen Nadeln, so giebt es die Verbindungen $\text{PCl}^5\text{FeCl}^3$ (**), $\text{PCl}^5\text{AlCl}^3$ (**), $\text{PCl}^5\text{SnCl}^4$ (***) u. s. w. Alle diese Verbindungen lassen sich theilweise unzerstört sublimiren und zerfallen erst in ziemlich hoher Temperatur vollständig.

Auch das Phosphoroxychlorid zeigt die Neigung molekulare Verbindungen einzugehen. Ich brauche in dieser Beziehung nur an die kürzlich von Gustavson†) dargestellte Verbindung POCl^3 , BCl^3 zu erinnern.

Bei Betrachtung dieser Verbindungen verliert es alles Anomale, dass der Chlorbromphosphor PCl^3Br^2 sich noch mit einigen Molekülen Brom zu verbinden vermag; derselbe zeigt nur eine Eigenschaft, welche ihm analog zusammengesetzten Verbindungen in ausgesprochenem Maasse zukömmt.

Die Verbindungen $\text{PCl}^3\text{Br}^2 \cdot \text{Br}^2$ und $\text{PCl}^3\text{Br}^2(\text{Br}^2)^3$ erscheinen also analog Salzen, die aus wässriger Lösung mit verschiedenem Wassergehalt anschliessen. Dass dieselben die Moleküle Br^2 , resp. $(\text{Br}^2)^3$ nur molekular gebunden enthalten, das beweist das Verhalten derselben aufs deutlichste. Durch Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid werden zwei Atome Brom durch ein Atom Sauerstoff ersetzt, die übrigen Atome Brom scheidet sich unersetzt als freies Brom ab. Ebenso wird bei der Einwirkung von Wasser aus zwei Atomen Brom Bromwasserstoff gebildet, während das übrige Brom sich als solches abscheidet. Weit entfernt also, dass diese Verbindungen gegen die Fünfwerthigkeit des Phosphors sprechen, wie dies Hrn. Prinvault's Ansicht ist, sind sie ein Beweis für dieselbe. Sie zeigen aufs deutlichste den Unterschied zwischen einer atomistischen und einer molekularen Verbindung. In $\text{PCl}^3\text{Br}^2 \cdot \text{Br}^2$ sind zwei Atome Brom des Umsatzes fähig, unter Bildung einer unzweifelhaft atomistischen Verbindung, während die übrigen beiden Atome sich als freies Brom abscheiden.

*) Baudrimont, Jahresber. XIV. 118.

***) Weber, Jahresber. XII. 78.

****) Baudrimont Jahresber. XV. 54.

†) Zeitschrift f. Chem. VII. 417.

Man hat freilich in neuerer Zeit eine Unterscheidung von Atom- und Molekülverbindung durch die Fähigkeit oder Unfähigkeit derselben doppelten Austausch zu erleiden, nicht zugeben wollen*), und in dieser Allgemeinheit vielleicht mit Recht.

Allein wenn durch doppelten Austausch aus einer Verbindung, von der es zweifelhaft ist, ob sie eine atomistische oder molekulare, eine unzweideutig atomistische Verbindung hervorgeht, dann kann man, wie mir scheint, immer mit ziemlicher Sicherheit schliessen, dass die betreffende Verbindung eine atomistische ist. Dieser Fall aber liegt, wie oben gezeigt, hier vor.

Die beschriebenen Verbindungen scheinen mir eben dadurch von Interesse, dass sie sowohl gegen diejenigen sprechen, welche überhaupt keine molekularen Verbindungen zugeben wollen, als auch gegen diejenigen, welche schon PCl^5 , $\text{PCl}^3 \text{Br}^2$, PBr^5 als molekulare Additionen betrachten. Erstere würden zu der Consequenz gedrängt, dass der Phosphor auch sieben- und eilfwerthig sein müsse**), letztere würden das verschiedene Verhalten der Brommoleküle in der Verbindung nicht erklären können und eine erste, zweite und dritte Rangstufe molekularer Verbindungen annehmen müssen.

Mir scheint die Ansicht die einfachste und daher wahrscheinlichste, dass PCl^5 , $\text{PCl}^3 \text{Br}^2$, PBr^5 atomistische Verbindungen sind und erst $\text{PCl}^5 \text{JCl}$, $\text{PCl}^3 \text{Br}^2 \cdot \text{Br}^2$ u. s. w. als molekulare Additionen betrachtet werden müssen.

Carlsruhe, Laboratorium des Polytechnicums, 10. Mai 1872.

112. C. Bulk: Ueber die Sulfosäuren des Anilinblaus.

(Vorgetragen vom Verf.)

Die im Jahre 1862 von Nicholson veröffentlichte Methode, das Anilinblau durch Behandlung mit Schwefelsäure wasserlöslich zu machen, ist seit jener Zeit in den tinctorialen Künsten vielfach verwerthet worden. Jahre lang stellte man nach jener Methode ein in Wasser sehr leicht lösliches Produkt dar; in neuerer Zeit finden sich jedoch im Handel mehrere Arten wasserlöslichen Blaus, die in ihren Löslichkeitsverhältnissen und sonstigen chemischen Eigenschaften von dem früher bekannten Produkt wesentlich abweichen, gleichwohl der Einwirkung der Schwefelsäure auf Anilinblau entstammen.

*) Vergl. A. Naumann: Ueber Molekülverbindungen nach festen Verhältnissen p. 26.

**) Einige Chemiker würden diese Verbindungen vielleicht auch auf eine höhere Werthigkeit des Chlors, resp. Broms zurückführen.

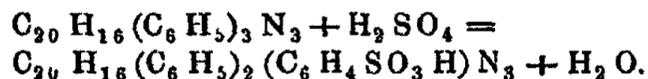
Die Bedingungen, unter welchen Schwefelsäure auf Anilinblau verändernd einwirkt, habe ich festzustellen und die Produkte der Reaction aufzuklären mich bemüht.

Wenige Versuche reichten hin, um mich zu überzeugen, dass die Schwefelsäure je nach der Intensität der Einwirkung verschiedene Verbindungen zu erzeugen im Stande sei und dass dieselben, wie schon Hofmann und Kekulé angedeutet haben, als Sulfosäuren des Triphenylrosanilins anzusehen seien. Im Laufe der Untersuchung ist es mir geglückt, nicht weniger wie vier verschiedene Sulfosäuren des Anilinblaus nachzuweisen, und einige derselben unter den im Handel vorkommenden blauen Farbstoffen wiederzufinden.

Je nach den Bedingungen, unter welchen man conc. Schwefelsäure auf Anilinblau einwirken lässt, erhält man das schwefelsaure Salz, eine Mono-, Di-, Tri- oder Tetrasulfosäure des Triphenylrosanilins. Diese Derivate unterscheiden sich wesentlich in ihren Eigenschaften. Während das Triphenylrosanilin bekanntlich eine einsäurige Base ist, trägt die Monosulfosäure schon den ausgesprochenen Charakter einer einbasischen Säure und die sauren Eigenschaften der folgenden Verbindungen treten in dem Maasse deutlicher hervor, je mehr HSO_3 Gruppen in das Molekül des Triphenylrosanilins eingeführt werden.

Triphenylrosanilinmonosulfosäure.

Wenn man salzsaures Triphenylrosanilin in conc. Schwefelsäure unter Abkühlung einträgt, so löst sich der Farbstoff unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen mit braunrother Farbe. Diese Lösung in Wasser gegossen lässt das schwefelsaure Salz des unveränderten Triphenylrosanilins in feinertheilten, blauen Flocken ausfallen. Erwärmt man jedoch die obige Lösung des Farbstoffes in Schwefelsäure und digerirt dieselbe 5—6 Stunden bei 30° , so erhält man ebenfalls beim Eintragen in Wasser einen blauen unlöslichen Niederschlag; derselbe ist aber nunmehr in Natroulauge mit braunrother Farbe löslich. Es ist die Monosulfosäure des Anilinblaus, deren Entstehung durch folgende Gleichung erläutert wird:

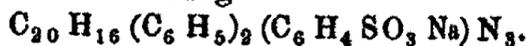


Die Triphenylrosanilinmonosulfosäure stellt in frisch gefälltem Zustande eine dunkelblaue, voluminöse Masse dar, die auf dem Wasserbade zu prächtig metallglänzenden Körnern eintrocknet. Sie ist eine einbasische Säure, die mit Alkalien in Wasser lösliche, mit Erd- und Schwermetallen schwerlösliche Salze bildet.

Die Alkalisalze der Triphenylrosanilinmonosulfosäure, welche man auf Zusatz der ätzenden Alkalien zu der frisch gefällten Säure er-

hält, sind in kaltem Wasser schwer löslich, in heissem Wasser lösen sie sich mit wenig intensiver Farbe ziemlich leicht.

Das Natriumsalz ist in mehr oder weniger reinem Zustande schon längst unter dem Namen „Nicholsonblau“ oder „Alkaliblau“ bekannt. Man erhält es vollkommen rein, wenn man die Triphenylrosanilinmonosulfosäure mit einer zur Sättigung nicht vollständig ausreichenden Menge Natronlauge digerirt, die Lösung abfiltrirt und eindampft. Bei 100° getrocknet ist es eine grauschwarze, in heissem Wasser mit blauer Farbe leicht lösliche amorphe Masse. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung:



Das Ammoniumsalz erhält man durch Auflösen der Säure in Ammoniak. Beim Eindampfen auf dem Wasserbade entweicht viel Ammoniak und der Farbstoff efflorescirt in aufgerollten, federartigen Massen, die nach dem Trocknen in lebhafte Bewegung gerathen, wahrscheinlich indem sie eine Krystallformveränderung erleiden.

Die Lösungen der Salze der Triphenylrosanilinmonosulfosäure sind wenig intensiv gefärbt, die Farbe tritt aber mit überraschender Intensität hervor, wenn man durch Ansäuern der Lösung die Säure frei macht. Wendet man zum Ansäuern Essigsäure an, so bleibt der Farbstoff in der Kälte unverändert, in der Hitze wird er durch Essigsäure, wie durch Mineralsäuren schon in der Kälte, unlöslich gefällt. Wolle zieht aus der heissen wässrigen Lösung, namentlich unter Zusatz von Borax oder Wasserglas, die Salze in farblosem Zustande an und hält sie so fest, dass sie durch Wasser nicht abgewaschen werden können. Sobald man die so präparirte Wolle in Säure giebt, wird das Salz zersetzt und der Farbstoff tritt mit dem vollen Glanz und grosser tinktorialer Kraft hervor. In diesem Falle ist also der eigentlich färbende Stoff die Triphenylrosanilinmonosulfosäure.

Unter dem Einfluss reducirender Agentien verwandelt sich die Triphenylrosanilinmonosulfosäure leicht in das entsprechende Leukanilin. Man erhält dasselbe, wenn man das Natriumsalz mit einem Ueberschuss von Schwefelammonium zwei Stunden bei 100° digerirt. Aus alkalischer Lösung fällt Salzsäure das Leukanilin als weissen flockigen Niederschlag, unlöslich in Wasser und Säuren, leicht löslich in Alkalien und Spiritus; durch Oxydationsmittel geht es leicht wieder in die frühere Verbindung über.

Triphenylrosanilindisulfosäure.

Diese Verbindung erhält man stets gleichzeitig mit der nächst höheren Sulfosäure, wenn man die Lösung des salzsauren Triphenylrosanilins in der 6fachen Menge Schwefelsäure 5 Stunden bei 60° digerirt. Diese Lösung in Wasser gegossen lässt die grösste Menge des Farbstoffes in blauen Flocken ausfallen, während nur ein verhältniss-

mässig kleiner Antheil in der sauren Flüssigkeit mit schön blauer Farbe gelöst bleibt. Der blaue Niederschlag besteht zum grössten Theile aus der Disulfosäure, während das Filtrat die Trisulfosäure enthält.

Die Disulfosäure, wenig löslich in Wasser, unlöslich in saurer Flüssigkeit, bildet mit Alkalien schon in kaltem Wasser leichtlösliche Salze. Das Natriumsalz ist in der Praxis unter dem Namen „wasserlösliches Blau“ bekannt. Die Salze dieser Verbindung unterscheiden sich von denen der Monosulfosäure durch grössere, von denen der höheren Sulfosäuren durch geringere Löslichkeit in Wasser. Die Salze der alkalischen Erden und Schwermetalle sind zumeist schwerlösliche blaue Niederschläge, die man aus dem Natriumsalz durch Zusatz eines entsprechenden löslichen Metallsalzes erhält.

Die Triphenylrosanilintrisulfosäure

erhält man aus dem obigen schwefelsäurehaltigen Filtrat der Disulfosäure durch Niederschlagen mit Salzsäure oder Kochsalz. Sie stellt einen in feinen Flocken ausfallenden Schlamm dar, löslich in Wasser und Alkohol, mit Alkalien leichtlösliche Salze bildend.

Die Triphenylrosanilintetrasulfosäure

ist die höchste Sulfoverbindung, welche man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Anilinblau erzielen kann. Sie entsteht, wenn man Anilinblau in der zehnfachen Menge rauchender Schwefelsäure gelöst einige Stunden bei 140° digerirt. Das Digestionsprodukt in Wasser gegossen liefert eine tiefblaue Lösung, aus welcher die Schwefelsäure durch Digestion mit kohlenurem Blei entfernt werden kann. Das Filtrat eingedampft hinterlässt das gesättigte Bleisalz der Tetrasulfosäure des Anilinblaus. Dasselbe kann leicht gereinigt werden, indem man es in wenig Wasser löst und mit Alkohol wieder ausfällt. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes bestätigte die Zusammensetzung



Die in Wasser mit blauer Farbe leicht lösliche Säure trocknet auf dem Wasserbade zu einer metallglänzenden amorphen Masse ein; sie bildet mit Alkalien in Wasser leicht lösliche Salze, die sich in einem Ueberschuss des Alkalis mit braunrother Farbe lösen. Auch die Salze der Schwermetalle sind sämmtlich leicht löslich in Wasser; das Silbersalz zersetzt sich beim Kochen unter Abscheidung eines Silberspiegels. Die meisten Salze sind in Alkohol fast unlöslich und werden durch denselben aus der wässerigen Lösung gefällt.

Seide zieht aus der alkalischen oder neutralen Lösung den Farbstoff nur schwierig, aus der angesäuerten Lösung ziemlich leicht an.

Das Leukanilin der Tetrasulfosäure des Anilinblaus erhält man

leicht, wenn man das Bleisalz mit einem Ueberschuss von Schwefelammonium vier Stunden bei 100° digerirt. Das Leukanilin schliesst sich in den Löslichkeitsverhältnissen ganz der normalen Verbindung an und kann durch Oxydationsmittel leicht in dieselbe übergeführt werden.

Sulfosäuren des Anilinviolets.

Die auffallende Veränderung, welche Anilinblau beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure erleidet, hat man frühzeitig auch schon beim Anilinviolet beobachtet; die Reaction ist aber niemals weiter verfolgt und in der Praxis nur selten verwerthet worden, weil die entstehenden Farbstoffe nicht den Glanz und die schöne Farbe der anderen Anilinfarben besitzen. Für mich war es zur Vervollständigung der Untersuchung nothwendig, die allerdings im Voraus scharf bezeichneten Reactionen zu studiren und die den Sulfosäuren des Anilinblaus entsprechenden Verbindungen des Violets herzustellen.

Der Versuch hat ergeben, dass die Einführung der Sulfogruppen in das Mono- und Diphenylrosanilin etwas schwieriger wie beim Blau erfolgt und dass namentlich die Darstellung der Tetrasulfosäure einige Schwierigkeit macht, indem schon lange die Entwicklung von schwefliger Säure beginnt, bevor die ganze Menge des Farbstoffes in die Sulfoverbindung übergegangen ist.

Besonders interessant für mich war es die Bildung einer Tetrasulfosäure des Diphenylrosanilins zu beobachten, indem daraus hervorging, dass nicht alle Phenylgruppen des Anilinblaus bei der Bildung der Tetrasulfosäure als betheiligte angesehen werden müssen. Die Sulfosäuren des Anilinviolets stimmen in ihrem Verhalten zur thierischen Faser und in den anderen physikalischen und chemischen Eigenschaften so genau mit den Sulfosäuren des Anilinblaus überein, dass eine Einzelbeschreibung derselben unnöthig erscheint.

Sulfosäuren des Aethylphenylrosanilins.

Der Güte der HH. Jaeger aus Barmen, die mich bei vorliegender Arbeit durch ihre vielseitigen Kenntnisse und reichen Erfahrungen wesentlich unterstützt haben, verdanke ich eine Probe Aethylphenylviolets. Dasselbe war durch Behandlung eines sehr rothen Phenylviolets mit Jodaethyl gewonnen und stellte ein dunkelbraunes, in Wasser unlösliches, in Alkohol schwerlösliches Pulver dar. Die aus dem jodwasserstoffsäuren Salz hergestellte Base löste sich in Schwefelsäure ziemlich leicht, aber es zeigte sich bald, dass die Einführung einer Sulfogruppe ungleich schwieriger wie beim Di- und Triphenylrosanilin zu bewerkstelligen war; bei niederer Temperatur erfolgte keine sichtliche Veränderung, und schon bei 100° entwickelte sich schweflige Säure. Gleichwohl gelang es, aus der bei 90—100° digerirten Lösung eine

Substanz zu isoliren, die ich ihrem Verhalten nach als eine Monosulfosäure des Aethylphenylrosanilins ansprechen musste.

Die Constitution der besprochenen Verbindungen ist, so weit es die Stelle betrifft, an welcher die verschiedenen Sulfogruppen eintreten, nur schwierig festzustellen. Dass die Sulfogruppen ausschliesslich in das substituirte Phenyl eintreten, kann wohl kaum einem Zweifel unterliegen, weil weder das Rosanilin für sich, noch die Methyl- und Aethyl-derivate dieselben Sulfosäuren zu bilden im Stande sind. Ob aber alle drei Phenylgruppen, durch die Einwirkung der Schwefelsäure verändert werden, hoffte ich durch einige indirecte Versuche feststellen zu können.

Es mussten die Sulfosäuren des Anilinblaus auch dann entstehen, wenn der Wasserstoff des Rosanilins durch ein schon mit der Sulfogruppe behaftetes Phenyl ersetzt wurde, wenn man also statt Anilin Amidobenzolsulfosäure auf das Rosanilin oder sein mono- und diphenylirtes Derivat einwirken liess. Die in mancher Beziehung abgeänderten Versuche, diese Substitution zu erzwingen, führten jedoch zu keinem gewünschten Resultat; bei 180° war eine Einwirkung nicht zu verspüren, und bei höherer Temperatur zersetzte sich der Farbstoff vollständig.

Endlich habe ich noch einige Anläufe gemacht, die Sulfosäuren des Anilinblaus aus den Sulfosäuren des Mono- und Diphenylrosanilins mit Anilin zu erhalten. Auch hier entsprach der Versuch meinen Erwartungen nicht, indem sich bei 185—190° der Farbstoff unter Entwicklung von Ammoniak zersetzte.

Gewerbeschule in Barmen, am 6. April 1872.

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

(Eingegangen am 16. Mai.)

Dritter Theil.

In meinen beiden ersten Mittheilungen (diese Berichte IV, 459 u. 553) habe ich den Zusammenhang zwischen den drei isomeren Reihen der zweifach substituirten Benzole und den substituirten Benzoëssäuren nachgewiesen. Ich habe durch drei Uebergänge gefunden, dass die Reihe des Dinitrobenzols zur Salicylsäure-Reihe gehört; ferner ergab sich aus zwei Uebergängen die Zusammengehörigkeit der Reihe des Chinons mit der Reihe der Oxybenzoëssäure. Dass diese Uebergänge normal verlaufen und bei denselben keine Umlagerung stattfindet, wird dadurch bewiesen, dass in der dritten Reihe die Reaction nicht stattfindet. Da nun bei der von mir angewandten

Reaction, Einwirkung von Cyankalium auf Haloïdnitrobenzole, die Reactionsfähigkeit der Nitro-Gruppe durch die Gegenwart des Haloïds erwirkt wird, so erscheint es natürlich, dass die Reaction nur dann stattfindet, wenn beide Gruppen möglichst nahe gestellt sind, wie in der Ortho- und Meta-Reihe, und dass daher das dritte Nitrobrombenzol, welches nicht reagirt, zur Para-Reihe gehört. Ich hebe hier aus dem früher Mitgetheilten hervor, dass von den isomeren Chlornitrobenzolen das erste bei 200°, das zweite erst bei 250—270°, das dritte aber nicht reagirt.

Nach diesen Resultaten musste ich schliessen, dass die bekannten Uebergänge von Garrick und Irelan keine normalen seien, sondern dabei eine Umlagerung stattfindet. Dieser Schluss wird denn nun durch neuere Untersuchungen bestätigt. Die Brombenzolsulfosäure (bei 88° schmelzend) giebt Resorcin und Terephtalsäure. Die isomere gebromte Benzolsulfosäure, welche nach Garrick (Zeitsch. f. Chem. V, 550) ganz verschieden von der erstern ist, giebt nach Fittig (ibid. VII, 449) ebenfalls Resorcin und Terephtalsäure (Garrick hat angegeben, dass dieselbe beim Schmelzen mit Kalihydrat Hydrochinon liefert). Ferner haben E. Ador und V. Meyer*) aus der Sulfanilsäure eine Brombenzolsulfosäure erhalten, welche gleichfalls Resorcin und Terephtalsäure liefert (früher glaubte V. Meyer aus der Phenolsulfosäure Hydrochinon erhalten zu haben). Die Sulfanilsäure gehört aber zur Ortho-Reihe, da sie nach V. Meyer bei der Oxydation Chinon liefert. Somit geben diese drei Brombenzolsulfosäuren, von denen wenigstens zwei isomer sind, mit Kalihydrat und Cyankalium dieselben Produkte. Es bestätigt dies den von mir angenommenen Einfluss zweier Cyangruppen auf einander, und zeigt ferner, dass beim Schmelzen mit Kalihydrat ebenfalls zuweilen eine Umetaetzung eintritt. Die Umetaetzung von Hydrochinon in Resorcin findet aber nur bei deren Bildung statt, nicht aber direkt, wie aus den Beobachtungen von Barth und Fittig hervorgeht.

Ich komme nun zu dem zweiten Theil dieser Untersuchung, welcher den Zusammenhang zwischen den substituirten Benzoësäuren und Toluolen mit den isomeren Phtalsäuren betrifft. Hinsichtlich der Para-Reihe bieten sich keine Zweifel dar; für die beiden andern Reihen aber existirten nur die zwei interessanten Uebergänge von V. Meyer, welche die sogenannten Orthoderivate mit der Isophtalsäure verknüpfen. Der Wichtigkeit dieser Frage wegen hielt ich es für nothwendig, weitere Uebergänge zu finden, und bin hierbei, wider Erwarten, zu dem entgegengesetzten Resultate gelangt. Bekanntlich ist es sehr schwer, normale Uebergänge vom Toluol und von der Benzoësäure zu den Phtalsäuren zu erhalten, da in den meisten

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 159, 1.

Fällen, wo Reaction eintritt, Paraderivate erhalten werden. Ein besseres Resultat glaubte ich bei der Reaction von Cyankalium auf die Nitrobromtoluole erwarten zu können. Indem ich in denselben die Nitro-Gruppe durch Cyan und das Brom durch Wasserstoff ersetzte, konnte ich die Bildung von Toluylsäuren erwarten. Bis jetzt aber existiren nur zwei solcher Bromnitrotoluole von bestimmter Constitution.

Bromnitrotoluole. Beim Nitriren von reinem Parabromtoluol entstehen, wie Wróblewsky und Kurbatow gezeigt haben (Zeitsch. f. Chem. VI, 166), zwei Nitrobromtoluole. Das feste, bei 43° schmelzende, ist Parabrommetanitrotoluol, da Hübner aus demselben Metatoluidin erhalten hat. Noch sicherer folgt dies aus den Versuchen von Heynemann (ibid. VI, 403), welcher dasselbe Bromnitrotoluol (Schm. 45°) aus dem Dinitrotoluol erhalten hat, indem er es mit Schwefelammonium reducirt und die Gruppe NH² durch Brom ersetzte.

Die Versuche von Beilstein und Kuhlberg (ibid. V, 290) haben aber gezeigt, dass hierbei die Paragruppe reducirt wird und Metanitrotoluol und Metatoluidin erhalten wird. In dem flüssigen Parabromnitrotoluol kann alsdann die Nitro-Gruppe nur an der Orthostelle stehen:



Indem ich nun in diesen Bromnitrotoluolen nach meiner Reaction die Gruppe NO² durch CO²H und Br durch H ersetzte, konnte ich die Bildung von Toluylsäuren erwarten, in welchen die Carboxylgruppe die Stelle der Nitrogruppe einnimmt.

Zur Darstellung dieser Bromnitrotoluole wurde reines Parabromtoluol (bei 28° schmelzend) nitriert. Das Produkt, welches leicht erstarrt, wurde zwischen Papier abgepresst. Das so erhaltene feste Bromnitrotoluol schmolz bei 43°. Das abgepresste flüssige Bromnitrotoluol wurde auf — 30° abgekühlt, so lange als sich noch festes ausschied; so gereinigt enthält es aber noch eine geringe Menge des festen Isomeren. Ich erwähne noch, dass, falls nicht reinstes Parabromtoluol angewandt wird, man meistens kein festes Bromnitrotoluol erhält.

Uebergang vom festen Bromnitrotoluol zur Isophtalsäure.

Das feste Bromnitrotoluol wurde mit Cyankalium in alkoholischer Lösung auf 220° erhitzt, wobei die Bildung von kohlensaurem Ammoniak und salpetrigsaurem Kali wahrgenommen wurde. Das Produkt entwickelte beim Kochen mit alkoholischem Kali viel Ammoniak.

Die mit Salzsäure gefällte Säure wurde durch mehrmaliges Lösen in kohlenurem Ammoniak und Kochen mit Thierkohle gereinigt; sie bildet sich in reichlicher Menge. Die so erhaltene Bromtoluylsäure giebt sehr leicht lösliche Baryum- und Calciumsalze, die äusserst schwierig krystallisiren und an der Luft und über Schwefelsäure Wasser abgeben.

Die so erhaltene Bromtoluylsäure wurde alsdann mit Natriumamalgam behandelt bis zur Entfernung des Broms. Die aus dem Natriumsalz mit Salzsäure gefällte Toluylsäure krystallisirte in schönen Nadeln, die in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem ziemlich leicht löslich sind. Das Calciumsalz dieser Säure ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus der concentrirten Lösung in schönen, concentrisch gruppirten flachen Nadeln; beim Verdunsten der Mutterlauge wurden ganz dieselben Nadeln erhalten. Es enthält $3\frac{1}{2}$ Mol. Wasser, von denen es 3 über Schwefelsäure verliert.

- 1) 0,2785 Gr. Calciumsalz (lufttrocken) verloren bei 140° 0,0465 Gr. Wasser und gaben 0,0735 Gr. Ca CO_3 .
- 2) 0,2600 Gr. verloren über Schwefelsäure 0,0370 Gr., und bei 150° noch 0,0068 Gr. Wasser und gaben 0,0685 Gr. Ca CO_3 .

		Berechnet.		Gefunden.	
				1.	2.
$(\text{C}^8 \text{H}^7 \text{O}^2)^2$	270	72,4	—	—	—
Ca	40	10,7	10,5	10,4	
$3 \text{H}^2 \text{O}$	54	14,5	16,7	14,2	
$\frac{1}{2} \text{H}^2 \text{O}$	9	2,4		2,6	
	<u>373</u>	<u>100,0</u>			

Das Calciumsalz der Isotoluylsäure von Ahrens (Zeitsch. f. Chem. V, 106) krystallisirt aus Alkohol mit 3 Mol. Wasser. Das Calciumsalz der Isotoluylsäure von Tawildarow krystallisirt aus Wasser mit 3 und 4 Mol. Wasser (Privatmittheilung). Das Calciumsalz der Orthotoluylsäure krystallisirt nach Fittig mit 2 Mol. Wasser.

Das Baryumsalz der von mir erhaltenen Toluylsäure krystallisirt aus Wasser in glänzenden Blättchen, die sich in kaltem Wasser etwas weniger leicht lösen als das Calciumsalz; es enthält 2 Mol. Wasser, die es über Schwefelsäure nicht verliert. 0,3100 Gr. des Baryumsalzes gaben 0,0245 Gr. Wasser und 0,1385 Gr. Ba CO_3 .

		Berechnet.		Gefunden.	
$(\text{C}^8 \text{H}^7 \text{O}^2)^2$	270	61,0	—	—	
Ba	137	30,9	30,7		
$2 \text{H}^2 \text{O}$	36	8,1	8,0		
	<u>443</u>	<u>100,0</u>			

Ahrens hat das Baryumsalz seiner Isotoluylsäure nicht be-

schrieben. Das Baryumsalz der Isotoluylsäure von Tawildarow (Zeitch. f. Chem. VI, 419) krystallisirt in Blättchen mit 2 Mol. Wasser, ganz wie das von mir erhaltene. Das Baryumsalz der Orthotoluylsäure von Fittig enthält ebenfalls $2\text{H}^2\text{O}$, krystallisirt aber in feinen Nadeln. Demnach unterscheidet sich die von mir erhaltene Toluylsäure ihrem Baryum- und Calciumsalz nach deutlich von der Orthotoluylsäure von Fittig. Die aus dem Baryumsalz abgeschiedene Säure krystallisirte aus Wasser in schönen Nadeln, die bei $105\text{--}106^\circ$ schmolzen, sublimirt bei 108° . Die Säure von einer andern Bereitung, aus dem sehr reinen Calciumsalz abgeschieden, schmolz bei $108\text{--}109^\circ$. Die Isotoluylsäure von Ahrens schmilzt bei $90\text{--}93^\circ$, nach Tawildarow bei 85° , nach Wurtz (*Compt. rend.* 70, 350) bei 90° . Diese Säuren konnten ihrer Bildung nach nicht ganz rein sein, sondern enthielten wahrscheinlich in geringer Beimengung eine isomere Toluylsäure; in solchen Fällen werden aber häufig die Schmelzpunkte bedeutend erniedrigt. Die Orthotoluylsäure von Fittig schmilzt bei 102° . Die von mir erhaltene Isotoluylsäure schmilzt bei gegen 108° ; dieser Schmelzpunkt ist aber nicht definitiv, da ich die leicht lösliche Säure nicht einer vielfachen fractionirten Krystallisation unterwerfen konnte.

Der Analogie mit den Phtalsäuren nach muss die Isotoluylsäure höher schmelzen als die Orthotoluylsäure.

Alle Zweifel in Betreff der Isomerie der von mir erhaltenen Toluylsäure werden aber definitiv durch deren Verhalten bei der Oxydation entschieden. Die Orthotoluylsäure verbrennt nach Fittig beim Oxydiren mit der Chromsäuremischung vollständig, während die Isotoluylsäure nach Ahrens Isophtalsäure liefert. Die von mir erhaltene Toluylsäure wurde mit der gebräuchlichen Chromsäuremischung gekocht; nach sechs Stunden war die rothe Lösung grün geworden und auf der Oberfläche schwamm eine krystallinische Masse. Nach dem Kochen der Masse mit Sodalösung wurde mit Salzsäure eine Säure in weissen Flocken gefällt, die sich allen Eigenschaften nach als Isophtalsäure erwies. Das Ammoniaksalz derselben wird aus concentrirter Lösung durch Chlorbaryum nicht gefällt; Orthophtalsäure und Terephtalsäure werden bekanntlich gefällt. Das Baryumsalz derselben krystallisirte aus der concentrirten Lösung in feinen Nadeln und enthielt $3\text{H}^2\text{O}$.

0,1950 Gramm des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 160° 0,0295 Wasser und geben 0,1085 Gr. BaCO_3 .

	Berechnet.		Gefunden.
$\text{C}^8\text{H}^4\text{O}^4$	164	46,2	—
Ba	137	38,6	38,8
$3\text{H}^2\text{O}$	54	15,2	15,1
	<u>355</u>	<u>100,0</u>	

Das Baryumsalz der Isophtalsäure krystallisirt nach Fittig mit $3\text{H}^2\text{O}$ in feinen Nadeln.

Die aus dem Baryumsalz abgeschiedene Säure ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt aus warmem Wasser in langen haarfeinen Nadeln, wie es Fittig beschreibt; die Schwierigkeit, die V. Meyer an seiner Isophtalsäure gefunden, wurde dabei nicht wahrgenommen. Die Säure schmolz —, aber noch nicht bei 280° .

Demnach ist die von mir aus dem festen Bromnitrotoluol erhaltene Säure Isotoluylsäure.

Uebergang vom flüssigen Bromnitrotoluol. Das flüssige Bromnitrotoluol wurde ebenso behandelt wie das feste, und erhielt ich daraus in geringer Menge eine Toluylsäure, deren Baryumsalz in glänzenden Blättchen krystallisirt; dieselbe war demnach Isotoluylsäure — sie krystallisirt aus Wasser in denselben Nadeln. Demnach giebt das flüssige Bromnitrotoluol nicht die entsprechende Toluylsäure; die Bildung der geringen Menge von Isotoluylsäure erklärt sich aus einer geringen Beimengung vom festen Bromnitrotoluol, welches man natürlich vom flüssigen durch einfaches Gefrierenlassen nicht vollständig abtrennen kann. Obgleich dieses Resultat demnach ein negatives ist, so bestätigt es doch, dass der Uebergang vom festen Bromnitrotoluol ein normaler ist. Wenn in dem letzteren die Nitro-Gruppe an der Orthostelle stände, und nicht an der Isostelle, so müsste bei der Bildung von Isotoluylsäure eine Umlagerung stattgefunden haben. Alsdann müsste aber aus dem flüssigen Bromnitrotoluol ebenfalls Isotoluylsäure entstehen, und zwar in viel reichlicherer Menge; ich habe aber in mehreren Versuchen mit dem flüssigen Bromnitrotoluol stets nur geringe Mengen von Isotoluylsäure erhalten. Ich bemerke hierzu noch, dass sich das Nichtentstehen von Orthotoluylsäure aus der entferntern Stellung der Nitro-Gruppe zum Brom im flüssigen Bromnitrotoluol erklärt, so wie auch aus der Nähe der Gruppe CH^3 .

Nach diesen Beobachtungen gehört demnach die Metareihe des Toluols und der Benzoësäure zur Reihe der Isophtalsäure. Dieser Schluss wird ebenfalls durch die Untersuchungen von Würtz bestätigt (*Compt. rend.* 70, 350). Derselbe erhielt aus dem rohen Bromtoluol, welches nach allen Untersuchungen, wie ich bestätigen kann aus Para- und Metabromtoluol besteht, und kein Orthobromtoluol enthält, Para- und Isotoluylsäure. Obgleich letztere von Würtz sehr unvollständig charakterisirt ist, so lässt sich doch eine Verwechslung mit der Orthotoluylsäure nicht annehmen. Ferner scheint mir die Isostellung der Metareihe des Toluols sich noch aus folgenden Beob-

achtungen ableiten zu lassen. Beilstein und Kuhlberg (Zeitschr. für Chem. V, 524) haben aus dem Nitroxylol (aus rohem Xylol) eine

Nitro- und Amidotoluylsäure $C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ CO^2H \\ NH^2 \end{cases}$ erhalten, welche mit Na-

tronkalk erhitzt reines Metatoluidin lieferte. Hr. Tawildarow hat ferner gefunden (Ibid. VI, 418), dass dieselbe Nitrotoluylsäure aus dem Nitroxylol entsteht, welches aus reinem Isoxylol erhalten wird. Dieses Nitroisoxylol hat meiner Ansicht nach wahrscheinlich die Structur (1, 3, 5); die Nitro-Gruppe steht in ihm zu beiden Methylgruppen in der Isostellung, da beim Nitriren gewöhnlich die Gruppe NO^2 sich entfernter von der Methylgruppe stellt. Da nun aus dem Nitroisoxylol durch Wegnahme einer Methylgruppe sich Metatoluidin bildet, so hat das letztere, so wie alle Metaderivate des Toluols, die Structur (1, 3). Dieser Nachweis, welcher auf der symmetrischen Structur des Nitroisoxylols beruht, wird aber dann erst definitiv sein, wenn es gelingt von dem Nitroisoxylol ausgehend, durch Ersetzung der Gruppe NO^2 durch Brom und Methyl Mesitylen zu erhalten.

Nach allen diesen Betrachtungen gehört die Metareihe des Toluols und der Benzoësäure zur Reihe der Isophtalsäure. Ich kann daher nicht umhin anzunehmen, dass die beiden Uebergänge von V. Meyer, welche den Zusammenhang der Orthoderivate mit der Isophtalsäure nachweisen, keine normalen sind, sondern bei demselben eine Umlagerung stattfindet. Den Grund zu dieser Umlagerung sehe ich in der Natur der Reaction. Wie beim Schmelzen mit Cyankalium nur Terephtalsäure entsteht, so scheint beim Schmelzen mit Ameisensäure-Natron nur Isophtalsäure zu entstehen. Aus der Sulfobenzoësäure, welche nach Remsen (Zeitschr. für Chem. VII, 82) eine beträchtliche Menge der Parasäure enthält, erhielt V. Meyer auch nicht eine Spur von Terephtalsäure. Die Brombenzoësäure, welche wahrscheinlich etwas Metasäure enthält, gab ebenfalls nur reine Isophtalsäure. Ferner erhielt Barth (Ann. der Chem. u. Pharm. 159, 288) aus der Disulfobenzoësäure ebenfalls nur Isophtalsäure.

Schliesslich will ich noch hervorheben, dass, wenn nach V. Meyer die Oxybenzoësäure die Structur (1,3) hat, dem Chinon alsdann dieselbe Structur zukommt, da nach meinen Uebergängen beide durchaus zu derselben Reihe gehören; ich glaube aber, dass die meisten Chemiker sich nur ungern zu der letzteren Annahme entschliessen werden. Ferner stimmt alsdann die Regel von V. Meyer für die substituirten Toluidine nicht für die substituirten Aniline.

Um diese Frage durch weitere Uebergänge zu entscheiden, habe ich die Kaliumsalze der Metajodbenzoësäure (12 Gramm) und der Metabrombenzoësäure (3 Gramm), aus der Anthranilsäure dargestellt, mit Ameisensäure-Natron geschmolzen, konnte aber bis jetzt aus

beiden nur Benzoëssäure erhalten. Ferner habe ich die Reaction von Hofmann, Destillation der Oxamide mit Salzsäure, versucht — konnte aber aus dem Paratoluidin (20 Gramm) nur Spuren des Nitrils erhalten.

Ich unterlasse vorläufig alle Betrachtungen über den gegenseitigen Einfluss der substituierenden Gruppen im Benzolkern, und über die physikalischen Eigenschaften der Isomeren, glaube aber, dass die von mir aufgestellte Classification diese Verhältnisse nicht ungenügender ausdrückt, als die andern angenommenen. Diese Classification, wie sie sich aus meinen Untersuchungen ergibt, ist folgende:

Chinon, Oxybenzoëssäure, Phtalsäure, (1,2)	Dinitrobenzol, Salicylsäure, Isophtalsäure, (1,3)	Flüchtig. Nitrophenol, Paraoxybenzoëssäure, Terephtalsäure, (1,4)
---	--	--

Nachschrift. Nach Beendigung dieser Abhandlung erhalte ich eben das 19. Heft der Zeitschrift für Chemie, in welchem W. Ramsay und R. Fittig mittheilen, dass sie aus der Toluolmetasulfosäure Orthotoluylsäure erhalten haben. Dieser Uebergang würde, wenn er sich als normal erwiese, die Ansicht von V. Meyer bestätigen. Jedenfalls liegt aber hier, oder bei meinem Uebergang vom Bromnitrotoluol zur Isophtalsäure, abermals ein Fall der Umlagerung vor, und wird die Frage nach der Zusammengehörigkeit der Isomeren aufs Neue complicirt. Sollte aber die neue mechanische Hypothese von Kékule über die Bindung der Atome sich bestätigen, so würde freilich diese Frage eine ganz andere Bedeutung gewinnen. Vorläufig bleibt jedoch nichts übrig als alle vorliegenden Uebergänge unparteiisch zu prüfen und neue Untersuchungen anzustellen, damit endlich die wichtige Frage nach den isomeren Reihen der Benzolderivate definitiv entschieden werde.

Die Nomenclatur der drei isomeren Reihen betreffend, glaube ich, dass es am wenigsten verwirrend wäre, wenn man vorläufig die alten Bezeichnungen beibehält. Wenn sich dann die Ansicht von V. Meyer und Fittig bestätigen sollte, so könnte man die sogenannten Orthoderivate des Toluols und der Benzoëssäure in Isoderivate umbenennen und die Bezeichnungen Meta und Ortho für identisch erklären.

St. Petersburg, den 1./13. Mai 1872.

114. C. Rammelsberg: Ueber die Zusammensetzung zweier krystallisirter Roheisen.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Beim Bruch einer Schienenwalze auf der Henrichshütte bei Hattingen a. d. Ruhr fand sich das Roheisen theilweise krystallisirt und zwar in deutlichen Aggregaten regulärer Oktaëder, welche oberflächlich in den lebhaftesten Farben bunt angelaufen sind. Einer meiner früheren Schüler, Hr. G. Brinck, als Hochofen-Ingenieur auf der genannten Hütte fungirend, hat die Güte gehabt, mir eine Probe dieses Eisens zu übergeben.

Graues Roheisen ist mehrfach in regulären Oktaëderen krystallisirt vorgekommen und auch von mir untersucht worden. Das schöne Ansehen des oben erwähnten bewog mich, auch dies zu analysiren. Sein Spec.-Gew. ist 7,285 und die elektro-negativen Bestandtheile sind:

Graphit	1,121	pCt.
Kohlenstoff	1,963	"
Silicium	1,537	"
Schwefel	0,113	"
Phosphor	0,041	"

Hier ist das Atomverhältniss dieser Elemente und des Eisens = 1 : 7,6.

Auch in dem krystallisirten Roheisen von Gleiwitz ist es = 1 : 7,9, allein in dem von der Lölling in Kärnthen = 1 : 12, in dem von Rothehütte am Harz und von Lauchhammer, welche ich früher untersuchte, = 1 : 19 und 1 : 21*). Sieht man vom Schwefel ab, so verhalten sich die At. von

	P : Si : C	Si : C
Henrichshütte	1 : 42 : 126	1 : 3
Lölling	1 : 43 : 100	1 : 2,3
Rothehütte	1 : 32 : 8	4 : 1
Lauchhammer	1 : 3 : 2,4	1,3 : 1.

Ich habe schon früher**) meine Ansicht über die Natur des Roheisens als einer isomorphen Mischung der einzelnen Elemente ausgesprochen, und die Annahme bestimmter Carburete zu widerlegen gesucht. Ich erinnere daran, dass das Eisen an sich, gleichwie Kohlenstoff, Silicium und Phosphor regulär krystallisirende Elemente sind.

Karsten hat bekanntlich zuerst gezeigt, dass das graue Roheisen einen Theil Kohlenstoff in der Form von Graphit enthält, wäh-

*) S. mein Lehrbuch d. Metallurgie. S. 104.

**) Monatsber. d. Berl. Academ. d. Wiss. 1863, 188.

rend im weissen Roheisen sämtlicher Kohlenstoff mit dem Eisen verbunden ist, und beim Auflösen in Säuren in Form von Kohlenwasserstoffen entweicht. Dass aber diese Behauptung nicht streng richtig ist, haben C. Bromeis und ich nachgewiesen; und genau an dem ausgezeichnetsten weissen Roheisen, dem Spiegeleisen. So macht z. B. in demjenigen von Mägdesprung der Graphit 16,5 pCt., in dem von Lohhütte fast 28 pCt. des gesammten Kohlenstoffgehalts aus.

Bei dieser Gelegenheit führe ich zugleich die Analyse eines weissstrahligen Roheisens aus der Freisenbrucher Hütte (Neuschottland) an, welches ich dem Betriebschef derselben, Hrn. Behrend, verdanke. Dieses Roheisen ist ebenfalls krystallisirt, jedoch nicht so deutlich, wie das zuvor erwähnte. Es war bei einer Betriebsstörung unter Schlacke sehr langsam erstarrt, und hat dabei eine ausgezeichnet gestrickte Form erhalten, wie sie bei regulär krystallisirten Körpern nicht selten ist. Sein V.-G. ist = 7,617; es ist also weisses Roheisen; sein Graphitgehalt ist ein Minimum. Die Analyse gab:

Kohlenstoff	2,820,
Silicium	0,334,
Phosphor	0,086,
Schwefel	0.

In diesem Roheisen sind C, Si, P: Fe = 1:7, und

$$\begin{array}{ll} \text{P : Si : C} & \text{Si : C} \\ = 1 : 4,3 : 84 & 1 : 19,5. \end{array}$$

Es würde das erste Beispiel dieses weissen Roheisens in regulärer Form sein.

Correspondenzen.

115. A. Henninger, aus Paris den 13. Mai 1872.

Academie, Sitzung vom 22. April.

Hr. v. Lafolloye beschrieb eine volumetrische Methode der Kupferbestimmung. Dieselbe beruht auf der Eigenschaft der Verbindung von Cyankupfer mit Cyankalium sich durch Ammoniak nicht blau zu färben. Versetzt man eine ammoniakalische Kupferlösung mit einer titrirten Lösung von Cyankalium, so tritt ein Punkt ein, wo ein Tropfen genügt um die noch deutlich blau gefärbte Lösung völlig zu entfärben. Nach Lafolloye ist die Gegenwart eines Zinksalzes ohne Einfluss auf die Genauigkeit des Verfahrens.

Ihr Correspondent legte die mit Hrn. G. Vogt gemeinschaftlich

unternommene Untersuchung über die Synthese des Orcin's vor. Ich habe darüber schon berichtet. Hr. E. Ferrière hat beobachtet, dass beim Schütteln einer Jodkaliumlösung mit Aether Jod frei wird; er lässt die Thatsache unerklärt. Die Jodausscheidung ist hier jedenfalls durch Ozon bedingt, welches, wie aus den Untersuchungen von Schönbein hervorgeht, durch Oxydation des Aethers entstanden ist.

Hr. Rabuteau hat die Wirkung der verschiedenen Alkaloïde des Opium's auf den Organismus von neuem studirt. Nach ihren Wirkungen auf den Menschen kann man sie in folgende Gruppen theilen, in welchen die Wirksamkeit von der ersten Basis an abnimmt.

Einschläfernde: Morphin, Narceïn, Codeïn, die übrigen sind unwirksam.

Giftige: Morphin, Codeïn, Thebain, Papaverin, Narceïn, Narcotin.

Unempfindlichkeit herbeiführende: Narceïn, Morphin, Thebain, Papaverin, Codeïn.

Verstopfende: Morphin, Narceïn. Die übrigen sind ohne Wirkung.

Academie, Sitzung vom 29. April.

Die HH. Favre und Valson theilten die Fortsetzung ihrer Arbeit über krystallinische Dissociation mit.

Hr. Gernez beschrieb die Absorptionsspectra der Dämpfe des Selens, Chlor- und Bromselens, Tellurs, Chlor- und Bromtellurs, des einfachen Bromjods und des Alizarins.

Hr. Aimé Girard berichtete über die Fabrikation des Seesalzes in Portugal und führte einige Analysen verschiedener Sorten an. Trotz der Unvollkommenheit des dort angewandten Reinigungsprocesses enthält das erhaltene Salz dennoch 94—97 pCt. NaCl und ist verhältnissmässig arm an Chlormagnesium.

Die Teiche, in denen das Verdampfen stattfindet, bedecken sich auf dem Boden mit einer Seepflanze, welche eine filzartige Schicht bildet, und Hr. Girard erklärte den geringen Magnesiumgehalt durch eine grössere Diffusionsgeschwindigkeit des Chlormagnesiums durch diese poröse Schicht. Er hat in der That durch Versuche nachgewiesen, dass Kochsalz langsamer diffundirt als Magnesiumchlorid.

Hr. Personne hat in einer Schwefelsäure, welche in der Nähe von Paris aus französischen kupferhaltigen Pyriten bereitet ward, einen ziemlich bedeutenden Selengehalt gefunden (0,066 Grm. im Liter).

v. Liebig hat vor einigen Jahren die von Pasteur beobachtete Assimilation von Ammoniak durch Hefe bestritten und die Resultate Pasteurs auf eine fehlerhafte Bestimmung des Ammoniaks zurückgeführt. Pasteur hatte nämlich das Ammoniak durch Magnesia aus der Flüssigkeit ausgetrieben, und v. Liebig behauptete, dass die phos-

phorsaure Ammoniakmagnesia unter diesen Umständen nicht zersetzt wird.

Hr. Griessmayer veröffentlicht nun Versuche, durch welche dargethan wird, dass phosphorsaure Ammoniakmagnesia durch Magnesia in der Siedhitze vollständig zersetzt wird, dass dieses Salz sogar beim Kochen mit Wasser schon Ammoniak verliert.

Nach den Beobachtungen von Hrn. H. Byasson hat der Ameisensäureäther auf den Organismus eine ähnliche Einwirkung wie das Chloroform; dieselbe ist schwächer und bietet einige kleine Unterschiede dar. Essigäther ist unter denselben Umständen unwirksam. Der Verfasser glaubt, dass die Wirkung des Chlorals auf den Organismus, welche sich etwas von der des Chloroforms unterscheidet, der Zusammenwirkung des Chloroforms und der Ameisensäure zuzuschreiben ist.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 3. Mai.

Hr. G. Bouchardat beschrieb einige weitere Derivate des Dulcits. Salzsäure verwandelte den Dulcit bei 100° in Dulciddichlorhydrin $C_6H_9(OH)_4Cl_2$. Dasselbe krystallisirt und verliert Salzsäure beim Erhitzen mit Wasser unter Bildung von Monochlorhydrin des Dulcitans $C_6H_8O(OH)_3Cl$. Mit Alkalien erhitzt giebt das Dichlorhydrin Dulcitan. Phosphorpentachlorid führt es in einen öligen Körper über, der Dulcitrinchlorhydrin zu sein scheint; concentrirte Salpetersäure verwandelt es in das Tetranitrin $C_6H_8Cl_2(NO_3)_4$. Nascirender Wasserstoff entzieht ihm das Chlor und giebt einen amorphen Körper, dessen Zusammensetzung wahrscheinlich der Formel $C_6H_{14}O_4$ entspricht.

Das Dibromhydrin des Dulcits bildet sich beim Erhitzen von Dulcit mit Bromwasserstoff und verhält sich dem Dichlorhydrin völlig analog.

Das oben erwähnte Monochlorhydrin des Dulcitans krystallisirt und fixirt bei 100° Salzsäure unter Rückbildung von Dichlorhydrin. Behandelt man dasselbe mit concentrirter Salpetersäure, so soll nach Bouchardat Dulcitanmonochlortetranitrin $C_6H_7Cl(NO_3)_4$ entstehen. Diese Formel scheint mir einer Bestätigung bedürftig; denn gegen alle Analogien wäre nach ihr der Dulcitan ein ungesättigter fünfatomiger Alkohol, während er das Anhydrid eines sechsatomigen Alkohols ist. Da der Körper nicht krystallisirt und folglich keine grosse Sicherheit für seine Reinheit vorliegt, so scheint es mir viel wahrscheinlicher, dass er ein Dulciterivat ist und der Formel $C_6H_8Cl(NO_3)_4OH$ entspricht.

Dulcitanmonochlorhydrin mit Ammoniak erhitzt giebt salzsaures Dulcitanamin $C_6H_8\left\{\begin{matrix} NH_2 \\ (OH)_3 \end{matrix}\right.$, HCl, welches in kleinen Krystallen kry-

stallisirt und ein Chlorplatinat bildet. Dieselbe Basis entsteht beim Erhitzen von Dulcitolchlorhydrin mit Ammoniak.

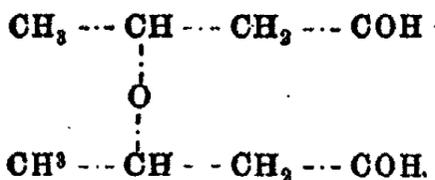
Hr. Friedel theilt im Namen der HH. Popoff und Zincke eine Oxydation des Amylbenzols mit; dasselbe liefert Benzoesäure und Isobuttersäure, und seine Constitution ist folglich durch die Formel



ferner die Oxydation des Methyl- und Aethylbenzylketons studirt. Beide verhalten sich wie die Fettketone und zerfallen in Benzoesäure und Essigsäure, resp. Propionsäure.

Hr. Dr. Thiercelin unterhielt die Gesellschaft über den Borealcit von Peru. Derselbe enthält als Verunreinigungen wechselnde Mengen von Glauberit, Kochsalz und Sand, aber keinen kohlensauren Kalk. Der Verfasser, auf letzte Thatsache gestützt, hat ein Verfahren zur Bestimmung der Borsäure erdacht, welches in dem vorliegenden Falle ausgezeichnete Dienste leistet. Mit Hilfe titrirter Salzsäure (2 pCt.) bestimmt er die Menge Kalk, welche an Borsäure gebunden ist, und da der natürliche borsaure Kalk auf 1 Mol. CaO 2 Mol. B₂O₃ enthält, so ist es leicht aus der verbrauchten Salzsäure die Menge Borsäure zu berechnen. Da letztere Säure Lackmus weinroth färbt, so ist der Punkt, wo aller Kalk gesättigt, an dem Uebergange in die zwiebelrothe Farbe leicht zu erkennen.

Hr. Wurtz hat bei der Bereitung des neuen Condensationsproductes des Aldehyds, über das ich kürzlich berichtet, manchmal die gleichzeitige Bildung eines festen krystallisirten Körpers beobachtet, der ammoniakalische Silberlösung wie die Aldehyde reducirt. Derselbe schmilzt und siedet bei 2 Ctm. Druck zwischen 125 und 130°. Nach der Analyse enthält er C₈H₁₄O₃ und ist wahrscheinlich der Aether des früher beschriebenen Körpers,



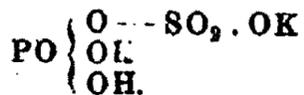
Der Joddampf wird nach Beobachtungen von Hrn. G. Salet bei einer unterhalb der Rothgluth liegenden Temperatur leuchtend und sendet ein dunkelrothes Licht aus, dessen Spectrum wie das der leuchtenden festen Körper continuirlich ist. Besonders schön tritt dieses sonderbare Phänomen hervor, wenn man eine dünne Platinspirale in einer luftleeren und etwas Jod enthaltenden Röhre durch einen electrischen Strom zum Glühen bringt und dann die Röhre erhitzt, um das Jod in Dampf zu verwandeln. Man bemerkt alsdann, dass die hellglühende Spirale von einer dunkelrothen flackernden Zone umgeben ist. Ich

kann die Erscheinung nicht treffender wiedergeben, als wenn ich die Spirale mit der Zone der Flamme einer Kerze vergleiche, welche einem schwachen Luftstrome ausgesetzt ist.

Bromdampf verhält sich ähnlich.

Academie, Sitzung vom 6. Mai.

Hr. Prinvault, Schüler Fremy's, hat durch Erhitzen von pyrophosphorsaurem Kalium mit Schwefelsäure das Salz einer Sulfophosphorsäure erhalten, und stellt dafür die Formel $PO_5, 2(SO_3, KO)HO$ (alte Atomgewichte) auf. Die wahre Constitution dieses Salzes wird jedenfalls durch folgende Formel ausgedrückt



Reines Wasser zersetzt dasselbe in Phosphorsäure und schwefelsaures Kalium; aus phosphorsäurehaltigem Wasser kann es umkrystallisirt werden und stellt alsdann glänzende Blättchen dar, welche $\frac{1}{2}H_2O$ enthalten. Das Wasser entweicht bei 200° ; stärker erhitzt liefert es Schwefelsäure und pyrophosphorsaures Kalium. Behandelt man saures Kaliumphosphat mit Schwefelsäure, so entsteht dasselbe Salz. Die entsprechende Säure bildet einen unkrystallisirbaren Syrup, der Albumin nicht coagulirt.

Beim Erhitzen von phosphorsaurem Kalium mit Borsäure scheint ein Phosphorborat zu entstehen.

Hr. Yvon theilte ein Verfahren zur Kupferbestimmung mit, welches dem oben angeführten sehr gleicht. Nur ist nach ihm, was übrigens sehr wahrscheinlich war, die Gegenwart von Zink durchaus nicht ohne Einfluss und muss in diesem Falle das Kupfer von dem Zink getrennt werden.

In Folge der letzten Mittheilung der HH. Dusart und Bardy baten die HH. Girard und G. de Laire die Academie um Ernennung einer Commission zur Wiederholung ihrer Versuche. Die HH. Dumas, Wurtz und Cahours wurden gewählt und so wird wohl derartigen Arbeiten, wie die der HH. Dusart und Bardy, ein Ende gesetzt werden.

116. H. Schiff, aus Florenz am 15. Mai.

Die inzwischen erschienenen zwei Hefte der *Gazzetta chimica* enthalten zunächst einige weitere Mittheilungen von E. Paterno über die Benzyl-derivate des Phenols und Anisols, worin namentlich bestimmter nachgewiesen wird, dass das durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Benzylanisol erhaltene Benzylphenol mit dem direct

dargestellten identisch ist. — Aus den Berichten der Academie von Neapel werden Auszüge mitgetheilt aus Veröffentlichungen von De Luca über den Fäulnisprocess von Pflanzentheilen unter Wasser, über die Gase aus den Fumarolen der Solfatara von Pozzuoli und eine daselbst gefundene Concretion, im Wesentlichen Gyps und Ammoniakalaun. In den gelben Efflorescenzen von älteren Vesuvlaven hat De Luca kein Eisen, wohl aber Kupfer gefunden. — Palmeri hat in an der Kratermündung sich ansammelnden Sublimationen spectroscopisch Lithium und Thallium nachgewiesen.

Cannizzaro und Koerner haben den Anisalkohol mit dem isomeren Methylsaligenin verglichen. Der Anisalkohol wurde durch Einwirkung von weingeistigem Kali auf Anisaldehyd bei mittlerer Temperatur dargestellt. Die fest gewordene Masse wird durch Wasserzusatz verflüssigt, der Alkohol abdestillirt, worauf man 3 bis 4 Stunden einen Dampfstrom durchstreichen lässt. Derselbe dient nur zur Reinigung, da der Anisalkohol nicht mit dem Wasserdampf übergeht. Aus der erkalteten Flüssigkeit wird der Alkohol durch Aether ausgezogen. — Zur Bereitung des Methylsaligenins setzt man zur Lösung von Saligenin in Holzgeist die zur Bildung von $C^6H^4 \begin{matrix} OK \\ CH^2OH \end{matrix}$ berechnete Menge von Kali und lässt dann mit Jodmethyl kochen. Das gebildete $C^6H^4 \begin{matrix} O. CH^3 \\ CH^2. OH \end{matrix}$ wird ebenso ausgezogen wie der Anisalkohol, nur muss man zur Bindung von nicht umgewandeltem Saligenin etwas Kali zufügen. Methylsaligenin ist bei mittlerer Temperatur eine ölige Flüssigkeit, welche in einem Gemisch von Aether und Kohlensäure nur schwierig glasig erstarrt. Anisalkohol ist krystallinisch und schmilzt bei 25°. Ferner wurde gefunden:

	Anisalkohol.	Methylsaligenin.
Siedepunkt	258°,8 bei 760 ^{mm}	247°,5 bei 765 ^{mm}
Spec. Gewicht	1,1093 bei 26°.	1,1200 bei 23°.
	1,0507 bei 100°.	1,0532 bei 100°.

Ausserdem hat Blaserna die Brechungsindices für verschiedene Theile des Spektrums und für verschiedene Temperaturen bestimmt und dieselben für Methylsaligenin etwas höher gefunden als für Anisalkohol.

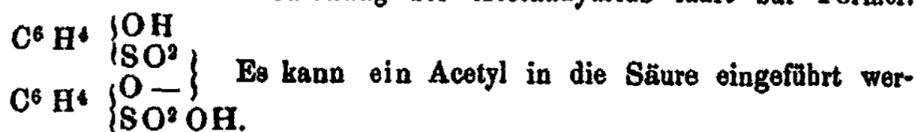
Pelloggio empfiehlt wiederholt die Electrolyse von mit Kleister und Salzsäure zu versetzenden jodhaltigen Flüssigkeiten zur Erkennung höchst geringer Mengen von Jodüren. In thierischen Flüssigkeiten ist die Reaction weniger empfindlich. — Beim Oeffnen der aus dem 9. Jahrhundert stammenden Grabesurne des S. Ambrosius in Mailand fand sich ein mit erdigen Substanzen vermischter Absatz von Farbstoffen, wahrscheinlich von den Gewändern herrührend. Frapolli,

Lepetit und Padulli fanden denselben aus Indigo und Gummilack bestehend. — Zum Nachweis des Fuchsins in damit gefärbten Getränken empfiehlt Romei das Ausschütteln mit Amylalkohol, bei Weinen nach Behandlung mit Bleiessig zur Fällung des Weinfarbstoffs. — Den Absatz aus einem Anfangs März dieses Jahres in Sicilien gefallenen sog. Blutregens fand Silvestri in Catania bestehend aus:

Rothem Eisenocker	75,1.
Calciumcarbonat	11,7.
Organischer Substanz	13,2.

Auch das Regenwasser enthielt im Liter 0,7 Gr. Salze gelöst. Nach A. Grimaldi (Sassari) zersetzen grüne Pflanzentheile die in Wasser gelöste Kieselsäure im Sonnenlichte unter Sauerstoffentwicklung. — A. Sobrero (Turin) untersuchte verschiedene Sorten piemontesischer Maulbeerblätter auf ihren Wasser- und Aschen-Gehalt. — E. Bechi (Florenz) veröffentlichte Analysen der einzelnen Theile von gesunden und kranken Kartoffeln sowie der Erde, auf welcher sie wuchsen. In den gesunden Kartoffeln findet er bedeutenden Mehrgehalt von Kalisalzen.

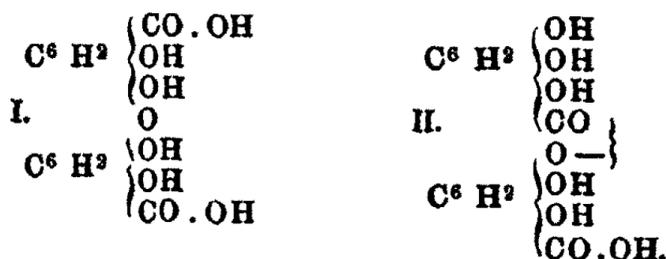
Ihr Correspondent hat im Anschluss an seine Versuche über Einwirkung von POCl_3 auf Salicylsäure, dasselbe auf die Sulfophenylsäure (Para und Meta) einwirken lassen und dabei ein Anhydrid derselben erhalten. Nach Beendigung der Salzsäureentwicklung und nach dem Abdestilliren des POCl_3 bleibt eine in Wasser leicht lösliche Masse. Dieselbe wird durch Zusatz von etwa $\frac{1}{10}$ conc. Salzsäure fast vollständig gefällt. Nach mehreren Fällungen erhält man ein weisses stärkeartiges Pulver von der Zusammensetzung $\text{C}^{12}\text{H}^{10}\text{S}^2\text{O}^7$. Ein genaueres Studium der Sättigungscapacität, der chemischen Reactionen und der Einwirkung des Acetanhydrids führt zur Formel:



den. Es ist dies das erste Beispiel eines Anhydrids einer Sulfosäure. Merkwürdig ist, dass diese Verbindung fast alle Reactionen der Gerbsäure zeigt; mit Ausnahme der Eisenreaction, welche hell violettroth ist. Fällung der Eiweiskörper, der Alkaloide, gallertartige Fällung der Metallsalze, Ausscheidung aus der wässrigen Lösung durch Säuren und Salze, Entfärbung der Jodtinktur u. s. w. Ausser der Gerbsäure und diesem Anhydrid kenne ich keine Verbindung von ähnlichem Verhalten. — Ich bin im Augenblick damit beschäftigt eine Sulfopyrogallussäure darzustellen, welche durch POCl_3 in die wirkliche Sulfogerbsäure übergeführt werden müsste:

Die Untersuchung über die Natur der Gerbsäure hat einen gewissen Abschluss erhalten dadurch, dass es mir gelungen ist aus

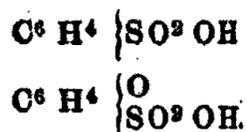
natürlichen Tannin zuckerfreie Digallussäure in namhafter Menge darzustellen und zwar durch Umwandlung in Acetyl-derivate und Trennung der löslichen Zucker-derivate von der schwer löslichen Acetylgerbsäure. Diese Acetylgerbsäure, sowie diejenige aus mit Arsensäure umgewandelter Gallussäure, enthalten indessen fünf Acetylene, während ich früher in die mit POCl_3 dargestellte Digallussäure nur vier Acetylene einführen konnte. Ich dachte zunächst an eine Isomerie:



Ich habe darauf hin die Umwandlung mittelst POCl_3 nochmals in allen ihren Phasen untersucht und es gelang mir die Widersprüche in befriedigender Weise zu lösen.

Das gelbe Produkt der Einwirkung von überschüssigem POCl_3 auf Gallussäure ist eine Verbindung eigenthümlicher Art, nämlich Digallussäure $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{O}^9$ mit POCl (Residuum von POCl_3) an der Stelle von H^2 . Die Verbindung $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^9\text{POCl}$ habe ich nahezu rein erhalten und analysirt. Mit Acetanhydrid behandelt liefert sie ein Triacetyl-derivat eines Anhydrids der Digallussäure; aber nach vorheriger Behandlung mit wenig Wasser ein Gemenge dieses Triacetyl-derivats mit dem Pentacetyl-derivat der Digallussäure. Ein solches Mischprodukt giebt in der That keine Eisenreaction, wie ich dies früher angab und enthält 32 bis 37 pCt. Acetyl, welche Zahlen mich früher zur Annahme einer Tetracetylgerbsäure und für die Gerbsäure zur Formel I des alkoholischen Anhydrids der Gallussäure führten. Nach den jetzt vorliegenden neueren Resultaten ist aber die Gerbsäure nach Formel II als ätherisches Anhydrid zu betrachten und dem entsprechend ist auch für die Ellagsäure ätherische Bindung anzunehmen. Für die Rufigallussäure habe ich Ursache an meiner früheren Formel festzuhalten. Die Verbindung $\text{C}^{14}\text{H}^8\text{O}^9\text{POCl}$, welche den Schlüssel zur Lösung der Widersprüche abgab, wurde auch direct aus Digallussäure und POCl_3 bereitet und zeigte gegen Acetanhydrid genau dasselbe Verhalten.

Vielleicht bringt ätherische Anhydridbildung auch bei anderen Phenolsäuren die für Gerbsäure und für Sulfophenylanhydrid charakteristischen Eigenschaften hervor. Es existirt eine Verbindung, welche als alkoholisches Sulfophenylanhydrid aufgefasst werden kann, nämlich das Disulfoderivat des Phenyläthers:



Es wäre den verschiedenen Forschern, welche diese Verbindung in Händen hatten, gewiss aufgefallen, wenn sie die merkwürdigen Eigenschaften des ätherischen Anhydrids besäße.

Im Frühjahr 1871 haben sich die Herren Longuinine und Guareschi in meinem Laboratorium damit beschäftigt, Cymol durch Wasserstoffaddition in ein Tereben überzuführen. Es diente hierzu Cymol, welches ich selbst aus Cuminöl dargestellt hatte und es wurden nach mehrmaliger Fraktionirung nur die zwischen 175 und 180° siedenden Antheile benutzt. Das Cymol wurde in etwa sechs Vol. wässrigen Weingeists unter Zusatz von Aether gelöst und mehrere Wochen der Einwirkung von öfters erneuertem Natriumamalgam ausgesetzt, wobei zeitweise kleine Mengen Salzsäure zugefügt wurden. Bei nachheriger Fraktionirung ging in der That ein nicht unbedeutender Antheil unterhalb 170° über und durch öftere Fraktionirung konnte ein constant zwischen 159 und 161° siedender Theil abgesondert werden. Derselbe lieferte mit Alkohol und Salpetersäure Terpin, mit Salzsäure ein flüssiges Chlorhydrat, welches erst nach längerer Zeit Krystalle absetzte und hatte auch Geruch und Geschmack des Terpentins. Diese Resultate waren bereits Anfangs April 1871 erhalten worden, ich habe aber von deren Veröffentlichung abgerathen, weil Longuinine und Guareschi sich mit der blossen Fraktionirung des Cymols begnügt hatten und nicht dachten nachzuweisen, dass keinerlei Substanz von den Reactionen des Terpentins in jenem Cymol enthalten sei. Herr Longuinine hatte es deshalb übernommen die Versuche zu wiederholen. Da dies bis heute nicht geschehen konnte und da von zwei verschiedenen Seiten Terpentins in Cymol umgewandelt wurde, so mache ich diese kurze Anzeige der Resultate von L. u. G., derselben eine weitere Bestätigung vorbehaltend. — In diesen letzten Tagen habe ich noch das spec. Gewicht des Terebens zu 0,868 bei 16° bestimmt, habe gefunden, dass es sich gegen Jod wie anderes Terpentins verhält, dass es dem Urin den bekannten Veilchengeruch ertheilt und dass es linksdrehend ist, während der kleine Rest an Cymol inaktiv befunden wurde. Sollte Letzteres sich mit anderen Cymolpräparaten bestätigen lassen, so wäre es natürlich von grösster Wichtigkeit. In Anbetracht derselben möchte ich Chemiker, welche reines Cymol besitzen, ersuchen zur Entscheidung dieser Frage mitzuwirken resp. ihr Cymol der Einwirkung des Natriumamalgams zu unterwerfen, da mir die Umwandlung des Cymols in aktives Terpentins durch diesen einen Versuch keineswegs endgültig festgestellt erscheint.

117. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

2385. J. Livesey, London. „Pflastermaterial.“

Datirt 9. September 1871.

Asphalt- oder asphalthaltige Compositionen werden mit Eisenfeilen-, Drehspänen u. s. w. zusammengeknetet. Das so erhaltene Material kann als Strassenpflaster und selbst zu Schienen für Pferdebahnen verwendet werden.

2389. W. Weldon, London. „Chlorsaure Salze.“

Datirt 11. September 1871.

Man wendet statt des Kalkes im gewöhnlichen Prozesse Magnesia oder Thonerde, oder auch eine Mischung beider an, damit man im Rückstande Magnesium- oder Aluminiumchlorid, oder beide erhalte, aus denen das Chlor durch Hitze ausgetrieben, und die verbleibende Magnesia oder Thonerde wieder benutzt werden kann. Diese Methode kann mit der Weldon'schen Chlorbereitungsweise verbunden werden.

2393. A. V. Newton, London. (C. Godfrey, New. York.)

„Schutz für Eisen.“

Datirt 11. September 1871.

Um Eisen, das der Luft und Feuchtigkeit ausgesetzt ist, gegen Oxydation zu schützen, wird dasselbe mit einem (gegen Eisen) electro-positiven Metalle verbunden.

2394. M. Mixfield und J. Scott, Bradford, Engl. „Gewinnung des Fettes aus Seifenwässern.“

Datirt 11. September 1871.

Die Wässer werden in geeigneten Gefässen der Destillation unterworfen.

2402. H. Buning und J. Chapmann, Greenwich. „Pflastermaterial.“

Datirt 12. September 1871.

Grobkörnig und fein gepulverter Granit, Bleioxyd oder sonst ein metallisches Oxyd, Pech oder ein anderer bituminöser Körper, innig mit einander vermengt geben ein hartes, dauerhaftes Strassenpflaster.

2403. W. R. Lake, London. (Für R. Eaton, Montreal, Canada)

„Eisen- und Stahlbereitung.“

Datirt 12. September 1871.

Die gepulverten Eisenerze werden mit Kochsalz und einem flüssigen Kohlenwasserstoffe, am besten mit Petroleum, vermengt und erhitzt. In der Stahlbereitung vermehrt man während der Operation die Menge des zugesetzten Kohlenstoffes.

2413. M. Henry, London. (Für de Vauréal, Paris.) „Abtreiben des Silbers aus Bleierzen.“

Datirt 18. September 1871.

Das Blei wird geschmolzen, dann erhitzt zur dunkeln Rothgluth, und durch Siebböden in mit überhitzter Luft gefüllte Kammern geleitet, wo Metall und Schlacke zu Boden fallen, während gasförmige Produkte entweichen. Metall und Schlacke werden getrennt, Ersteres wird mit Zink vermengt, die Legirung krystallisiren gelassen, wiedergeschmolzen und weiter mit Zink behandelt. Auf diese Weise bleibt ein stets silberreicheres Blei zurück. Die Specialität des Verfahrens besteht aber in den mechanischen Theilen der Operation.

2421. J. E. Wood, London. (Für B. H. Wood, Cap der guten Hoffnung.) „Schutzanstrich.“

Datirt 14. September 1871.

Der getrocknete Saft der Euphorbien in Terpentinöl, Benzol, u. s. w. gelöst giebt einen vorzüglichen Schutzfirnis für Schiffböden, Holz- und Eisenmaterialien gegen Fäulnis und Oxydation.

2422. J. Bower, Leeds. „Frischen des Eisens.“

Datirt 14. September 1871.

Dem im Flusse befindlichen Metalle wird salpetersaures Blei oder Eisen zugesetzt.

2430. E. C. Nicholson und A. P. Price, London.

„Schliessbaumwolle.“

Datirt 15. September 1871.

Um die Gegenwart von Säuren in Schliessbaumwolle, wenn dieselbe Zersetzung erleidet, zu erkennen, wird der Wolle im Laufe der Fabrikation Lackmus oder Ultramarin zugesetzt.

2440. G. T. Chapman, New York. „Härten von Kautschuk.“

Datirt 16. September 1871.

Das Patent bezieht sich auf das Darstellen ornamentaler Gegenstände aus Kautschuk. Das Material wird in einem der gewöhnlichen Lösungsmittel gelöst, auf die zu verzierende Fläche aufgetragen, und nun, ohne Schwefel hinzuzusetzen, durch Wärme — 150° bis 200° — getrocknet.

2494. H. N. Nissen, London. „Druck- oder Schreibedinte.“

Datirt 16. September 1871.

Irgend welche gute Dinte wird mit Lösung von Ferrocyankalium vermischt. Versuche, mit dieser Mischung producirte Schriftzüge von Wechsellin u. s. w. mittelst Oxalsäure oder anderer Chemikalien fortzubringen, führen zur Bildung von Berlinerblau.

2450. W. H. Maitland, London. „Ueberziehen von Eisen mit Kupfer.“

Datirt 16. September 1871.

Das Ueberziehen wird auf electrolytischem Wege bewerkstelligt. Das Bad bereitet man durch Zusammenschmelzen von 56 Pfunden Potasche, 70 Pfunden stickstoffhaltigen thierischen Stoffen und 10 Pfunden Kupferspänen: Köhlen der geschmolzenen Masse, Pulvern und Behandeln mit fliessendem Wasser, bis man etwa 100 Pfunde Lösung erhalten hat.

2468. J. S. Lewis, Boston, Ver. Staaten. „Banknotenpapier.“

Datirt 19. September 1871.

Das zu verwendende Papier wird in eine schwache Lösung von Silbernitrat getaucht, im Dunkeln getrocknet, dann dem Lichte ausgesetzt; wenn es die gewünschte Nuance erlangt hat, in einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron gewaschen und schliesslich mit reinem Wasser abgespült. Will man der Oberfläche des Papiers eine Zeichnung erteilen, so bedeckt man es, bevor es an's Licht gebracht wird, mit einer entsprechend ausgeschnittenen Schablone aus Pappendeckel.

2495. J. Banks und W. Walker, Liverpool. „Behandlung von Cloakenstoffen.“

Datirt 22. September 1871.

Die Canalflüssigkeit wird filtrirt; die festen Theile werden in einer der üblichen Weisen zu Dünger verarbeitet, und durch das Filtrat Luft gepumpt, bevor es in den nächsten Strom entlassen wird.

2516. F. Claudet, London. „Mutterlaugen gerösteter Kupferpyrite.“

Datirt 28. September 1871.

Bezieht sich auf einige Aenderungen in einem Patentprocese ältern Datums. Die aus den Lösungen gerösteter Kupferkiese gewonnenen gelben Salze werden nur bei niedrigerem Grade erhitzt, um Eisenoxyd als Colcotar zu erhalten. Die abgeschiedenen alkalischen Salze werden mit Schwefelsäure behandelt und dann calcinirt.

2517. A. Parkes, Gravelly Hill, bei Birmingham.

„Eisen-Raffination.“

Datirt 28. September 1871.

Dem geschmolzenen und bereits entkohlten Eisen wird Nickel oder Kupfer oder eine Legirung Beider zugesetzt.

2521. C. Maratori, London. „Substitut für Holz.“

Datirt 22. September 1871.

Alaun, Leim und Sägestaub mit kochendem Wasser zu einem Teige geknetet bildet einen guten Ersatz für Holz zum Ornamentiren von Möbeln u. s. w. Das Material ist, wenn getrocknet, sehr hart und polirtfähig.

2538. J. Harrington, Ryde, Insel Wight, und W. F. Richards, Birmingham. „Künstliches Leder.“

Datirt 28. September 1871.

Eine Mischung von Glycerin und Leim — etwa drei Theile des Letztern auf einen des Erstern — der man, wenn Biegsamkeit erfordert wird, etwas gekochtes Leinsamenöl, wenn Elasticität, etwas Kautschuk zugesetzt hat, wird heiss auf ein Gewebe aufgetragen und gepresst. Die erhärtete und abgekühlte Oberfläche wird mit Lösung von Chromalaun oder einem andern Alaun, oder schwefelsaurem Eisenoxydul überfärbt. Ueber diese Färbung mag, wenn so gewünscht, dann noch eine wasserdichte Composition aufgetragen werden.

2541. A. Bresson, London. „Künstlicher Asphalt.“

Datirt 26. September 1871.

Irgend ein Harz wird in einem flüchtigen Lösungsmittel gelöst und diese Lösung vermischt man mit Kalksteinstückchen, deren Poren das mit der Lösung eingetretene Harz zurückhalten, während die Flüssigkeit sich verflüchtigt.

2554. W. R. Lake, London. (Für A. B. Vandemark und J. G. Scharf, Jersey, Ver. Staaten.) „Künstlicher Asphalt.“

Datirt 28. September 1871.

Ein inniges Gemenge von Bitumen, Paraffinöl und Kalksteinen erhitzt, dann getrocknet, liefert ein von Sommerhitze und Winterkälte unabhängiges Asphaltgestein.

2557. J. Young, Kelly, Schottland. „Kohlensäure.“

Datirt 28. September 1871.

Die Kohlensäure wird aus Natronbicarbonat gewonnen. Das Salz wird in Wasser gelöst, die Lösung erhitzt und durch dieselbe Dampf geleitet.

2558. J. Young, Kelly, Schottland. „Sodafabrikation.“

Datirt 28. September 1871.

Kochsalz mit einem Zusatz von Ammoniaklösung wird in ein luftdicht verschlossenes Gefäß gegeben und hier der Wirkung eines Stromes von Kohlensäure ausgesetzt. Man erhält als Produkt doppelkohlensaures Natron und Chlorammonium. Das Natronsalz wird nach der in 2557/1871. beschriebenen Methode in Soda übergeführt.

2586. J. Rogers und G. M. Soares, London. „Künstlicher Asphalt.“

Datirt 30. September 1871.

Das bei der Darstellung von Paraffinölen gewonnene blaue Oel wird mit Pech und Aetskalk gekocht, diesem Gemisch Sägemehl, Lehm oder Eisenschlacke zugesetzt, und dieses Material in Blöcke geformt oder direct auf Strassen u. s. w. ausgegossen. Die Oberfläche wird dann mit Eisenfellepönen bestreut.

Nächste Sitzung: Montag, 27. Mai.

Berichtigungen.

In No. 7.

- Seite 332, Z. 6 v. o. lies: $\begin{matrix} \text{C}^3 \text{H}^3 \\ (\text{CH}^3)^3 \end{matrix} \text{C} \cdot \text{OH}$ statt: $\begin{matrix} \text{C}^3 \text{H}^3 \\ \text{CH}^3 \end{matrix} \text{C} \cdot \text{OH}$.
- 332, - 17 v. o. lies: Orthonitrophenyl statt: Orthophenyl.
 - 333, - 12 v. u. lies: keine statt: kaum.
 - 334, - 11 v. o. lies: Rutylen statt: Butylen.
-



Sitzung vom 27. Mai 1872.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden gewählt:

1) als einheimische Mitglieder

die Herren:

H. Brakebusch,
E. Fieberg,
C. Kimich,
E. Michael,
C. Passavant,
J. Uppenkamp,
R. Wanstratt, } Berlin;

2) als auswärtige Mitglieder

die Herren:

Th. Bolas, London,
Warren De La Rue, F.R.S. London.
C. E. Groves, London,
F. V. Kallab, Brünn,
M. Preschern, Bonn,
R. Senfter, Dr. phil., Oppenheim a./R.,
W. Spiller, London,

Für die Bibliothek ist eingegangen:

- 1) Dr. Alex. Naumann: Ueber Molekül-Verbindungen nach festen Verhältnissen (Von der Verlagshandlung).
- 2) L. F. Nilson: *Om Arsenikens sulfurer och deras Föreningar* (Vom Verf.).
- 3) Dr. N. J. C. Müller: Botanische Untersuchungen I, II u. III (Von der Verlagshandlung).

Mittheilungen.

118. C. Scheibler: Ueber die Nichtexistenz der Parathionsäure Gerhardt's.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. Mai vom Verfasser).

In seinem *Traité de chimie organique* II. 296 (deutsche Ausgabe von R. Wagner II. 328) beschreibt Gerhardt das Barytsalz einer mit der Aethylschwefelsäure isomeren Säure, welcher er den Namen Parathionsäure giebt. Für diese Säure hat Erlenmeyer in dem so eben erschienenen Hefte 5 u. 6 dieses Jahrgangs der *Ann. d. Chem. u. Pharm.* (S. 382) den Nachweis geführt, dass sie, als nicht existirend, aus der Reihe der Isomeren der Aethylschwefelsäure zu streichen ist.

Ich will mir hier die Bemerkung erlauben, dass ich den Nachweis der Nichtexistenz der Parathionsäure bereits im Jahre 1862 geführt und meine dahin zielenden Versuche auf der Naturforscher-Versammlung zu Karlsbad (m. s. das Tageblatt dieser Versammlung S. 66 u. 80) vorgetragen habe. Freilich sind die Einzelheiten der Versuche, über welche ich damals berichtete, in diesem Tageblatt nicht angegeben; ich will aber bemerken, dass sie denen Erlenmeyer's durchaus entsprechen, ich diese letzteren also bestätigen kann. Eine Quantität von 200 Grm. äthylschwefelsaurem Baryt konnte ich durch anhaltendes Kochen, unter periodischer Neutralisation mit kohlen-saurem Baryt und Abfiltriren des ausgeschiedenen schwefelsauren Baryts, vollauf zersetzen (zuletzt durch Eindampfen auf dem Wasserbade). Eine andere Parthie des Salzes von 500 Grm. wurde so lange in gleicher Weise zersetzt, bis etwa nur noch 10 pCt. des Salzes vorhanden waren. Die alsdann verbleibende Lösung (die nach Gerhardt parathionsauren Baryt hätte enthalten müssen) ergab ein Salz von derselben Krystallform und der gleichen Löslichkeit, wie solche das ursprüngliche äthylschwefelsaure Salz zeigt. Als weiteren Beweis für die Nichtexistenz der Gerhardt'schen Säure wurde der Salzrest dann in das gutkrystallisirende Kupfersalz verwandelt, und auch dieses zeigte dieselbe Krystallform wie das äthylschwefelsaure Kupfer, schöne dem 2 und 2gliedrigen System angehörende Tafeln, welche ich auf der Karlsbader Versammlung vorzeigte.

119. M. Kollarits und V. Merz: Neue Synthese des Diphenylketons.

(Eingegangen am 22. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Vorläufige Mittheilung.

Die Condensationsverhältnisse der Aldehyde und Ketone für sich allein, der Phenole zusammen mit Aldehyden oder mehrbasischen Säuren legen nahe, dass auch in andern Klassen organischer Körper derjenige Wasserstoff, welcher direct und isolirt am Kohlenstoff steht, zumal wo secundäre Reactionen resp. ergänzende Verwandtschaften hinzukommen, substituionsfähig sein wird — ähnlich wie der alkoholische und der Säurewasserstoff.

Hierdurch waren Versuche angezeigt, um verschiedenartige organische Molekularreste, welche ihres Sauerstoffs ganz oder theilweise beraubt worden sind, substituionsweise in andere Moleküle einzuführen.

Wir haben zunächst die Synthese des Diphenylketons aus Benzoësäure und Benzol versucht. Es wurden die beiden letztern Körper zusammen mit Phosphorsäureanhydrid in Röhren eingeschmolzen und längere Zeit auf 180 bis 200° erhitzt. Die erkalteten Röhren zeigten eine dunkle Flüssigkeit und darunter eine zusammengebackene schwarze Masse; sie öffneten sich ohne Druck. Proben der Flüssigkeit ergaben auf dem Wasserbade ein schwer flüssiges, wie Geranien riechendes Oel. Der feste Körper besteht vorwiegend aus Phosphorsäure; alkalische Lauge hinterliess etwas organische, dunkle, feste Substanz.

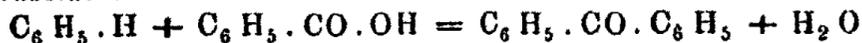
Die ölige Flüssigkeit kam unter Nachspülen und Auskochen mit Ligroïn in einen Cylinder; sie wurde, um allenfalls noch vorhandene Benzoësäure zu entfernen, mit alkalischer Lauge ausgeschüttelt, dann abgehoben, filtrirt, auf dem Wasserbade von dem meisten Ligroïn befreit und nun fractionirt destillirt. Zuerst destillirte noch zurückgehaltenes Ligroïn, gegen 300° folgte, gewöhnlich unter fast ganz constantem Sieden, ein nur wenig gelbliches Oel, zurück blieb ein geringer ungemein hoch siedender, wenn erkaltet, starrer Rückstand.

Das Oel hatte die Eigenschaften von noch nicht ganz reinem Diphenylketon; es erstarrte nach einiger Zeit von selbst in schönen Nadeln, augenblicklich durch ein Stäubchen Diphenylketon. Um die Substanz ganz rein zu haben, wurde sie in Ligroïn gelöst und durch Verdunstenlassen wieder abgeschieden. Hierbei entstehen ungemein schöne lange, wasserhelle oder auch kürzere dicke Prismen, welche abgewaschen und durch Umkrystallisiren rein erhalten wurden. Diese Krystalle waren von denen des Diphenylketons aus Calciumbenzoat nicht zu unterscheiden. Beide Substanzen riechen völlig übereinstimmend, schmolzen bei 48 bis 49° und siedeten bei constant 300°.

Die Elementaranalyse beseitigte jeden Zweifel über die Identität des Benzoëssäure-Benzolproduktes mit Diphenylketon, $C_{13}H_{10}O$.

	Berechnet.	Gefunden.	
Kohlenstoff	85,71	84,94	85,60
Wasserstoff	5,49	5,33	5,61

Hiernach verhält sich das Benzol zur Benzoëssäure, wenn Phosphorsäureanhydrid zugegen ist, wie sonst ein Alkohol zu Säuren. Der Benzolwasserstoff wird wie alkoholischer Wasserstoff eliminiert.



Ob nicht vielleicht zuerst Benzoëssäureanhydrid entsteht und schon an und für sich wirkungsfähig ist, ist noch zu untersuchen. In jedem Falle bezeichnet die obige Gleichung das Verhältniss der Ingredienzien und Endprodukte.

Man nimmt bei der Darstellung des Diphenylketons recht zweckmässig auf 5 Theile Benzoëssäure 6 Theile Benzol (Ueberschuss) und 8 Theile Phosphorsäureanhydrid, erhitzt übrigens 4 bis 5 Stunden lang auf 180 bis 200°. Durch zugemischten Sand, um das Phosphorsäureanhydrid feiner zu vertheilen, wird die Ausbeute erklecklich gesteigert. Derart gaben 20 Grm. Benzoëssäure mit 25 Grm. Benzol und 32 Grm. Phosphorsäureanhydrid an die 15 Grm. Diphenylketon; ausserdem wurden 2½ Grm. für Benzoëssäure genommene Substanz zurückerhalten.

Ueberschüssiges Phosphorsäureanhydrid ist bei der Darstellung des Diphenylketons zu vermeiden, da dieses, zumal bei höherer Temperatur, weiter condensirt wird und schliesslich ganz verschwindet.

Benzoëssäure, für sich allein mit Phosphorsäureanhydrid stark erhitzt, blieb zwar nicht unverändert, lieferte jedoch kein Diphenylketon; Benzol blieb unverändert.

Versuche um die Erlangung von Methylphenylketon aus Essigsäure und Benzol unter dem Einflusse von Phosphorsäureanhydrid, ergaben zwar die Reactionsfähigkeit auch dieses Gemisches, der gewünschte Körper war indessen noch nicht zu erhalten.

Die besprochenen Reactionsverhältnisse lassen ein weites Feld der Synthese in Sicht treten. Da die Folgerungen übrigens auf der Hand liegen, so dürfte es wohl unnöthig sein, näher darauf einzugehen. Wir hoffen bald allgemeinere Resultate mittheilen zu können.

Zürich, Universitätslaboratorium, 20. Mai 1872.

120. L. Henry: Untersuchungen über die Glycerinderivate.

(Vorläufige Mittheilung; eingegangen am 28. Mai.)

V. Ueber die Glycid- und Propargylverbindungen.

§ I. Ich habe früher*) gezeigt, mit welcher Leichtigkeit die Allylverbindungen $(C_3H_5)X$ durch Addition sich mit unterchloriger Säure $(HO)Cl$ verbinden und Glycerinderivate von $(C_3H_5)X(HO)Cl$ erzeugen; namentlich habe ich die Verbindung des Allylkohols $(C_3H_5)HO$ mit unterchloriger Säure $(HO)Cl$ beschrieben, wobei wahrscheinlich Monochlorhydrin $(C_3H_5)(HO)_2Cl$ gebildet wird. Diesen Versuch habe ich in letzter Zeit verschiedene Male wiederholt; die Verbindung der beiden Körper findet unter bedeutender Wärmeentwicklung statt, jedoch ist die Ausbeute der Operation nur gering: der Allylkohol erleidet ohne Zweifel hauptsächlich eine Oxydation durch die angewandte Säure; das so gebildete Monochlorhydrin besitzt Eigenschaften, die analog denen des nach dem gewöhnlichen Verfahren gebildeten Monochlorhydrins sind. Es ist eine farblose, dicke, schleimige Flüssigkeit, besitzt eine Dichte von 1,4 bei $13^\circ C.$ und siedet gegen $220^\circ C.$; in Wasser ist es leicht löslich.

Was die Reactionen der Aetherderivate, des Methyl-, Aethyläthers u. s. w. anbetrifft, die oft glatter sind als die der einfach hydroxylierten correspondirenden Derivate, wie ich dies schon an verschiedenen Beispielen beschrieben habe, so glaubte ich bessere Resultate mit den einfachen Aethern des Allylkohols zu erhalten als mit dem Alkohol selbst, und in der That hat sich dies bestätigt.

Das Aethyl-Allyloxyd $(C_2H_5) - - (C_3H_5)O$ verbindet sich leicht mit wässriger, verdünnter unterchloriger Säure $(HO)Cl$, indem es sich rasch darin auflöst; um die Oxydation zu vermeiden, ist es zweckmässig, das Glas öfters in kaltes Wasser einzutauchen, indem man die beiden Flüssigkeiten umschüttelt, da die Wärmeentwicklung verhältnissmässig sehr stark ist. Man gewinnt leicht das Produkt nach der gewöhnlichen Methode: Fällen des gelösten Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff, Wiederaufnahme des gelösten Produkts in Aether und Destillation desselben. Die Ausbeute der Operation ist sehr gut.

Das *Mono-oxäthyl-chlorhydrin* $(C_3H_5)(C_2H_5O)(HO)Cl$ so dargestellt ist eine farblose, ziemlich dicke Flüssigkeit, von schwach ätherartig, erfrischendem Geruch, von stechendem, pfeffrigem Geschmack. Seine Dichte bei $11^\circ C.$ ist 1,117, es siedet ohne Zersetzung bei $183-185^\circ$ unter einem Druck von 758 Millimetern. Der

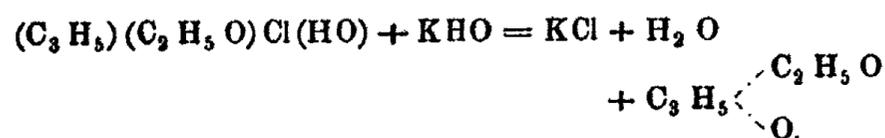
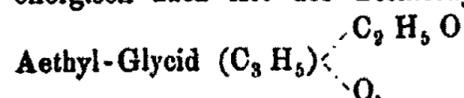
*) Diese Berichte III, S. 851.

Körper ist leicht in Wasser löslich, das, in grosser Menge angewandt, ihn vollständig aufnimmt.

Rauchende Salpetersäure löst denselben auf und erzeugt die nitrierte Verbindung $(C_3 H_5)(C_2 H_5 O) Cl(NO_3)$.

Es wird nicht ohne Interesse sein, die Einwirkung von nascerendem Wasserstoff auf dieses Produkt zu studiren; wenn ihm, wie es wahrscheinlich ist, die Structur zukommt, welche die Formel $CH_2 \cdot HO \cdots CH \cdot Cl \cdots CH_2 \cdot HO$ anzeigt, so wäre das Chloratom secundär, es müsste mit Wasserstoff das Monoäthylin des biprimären Propylglycols $CH_2 \cdot HO \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdot C_2 H_5 O$ geben. Diese Untersuchung auszuführen, behalte ich mir vor.

Das Mono-oxäthyl-chlorhydrin wirkt auf kaustische Alkalien energisch nach Art des Dichlorhydrins ein und setzt sich um in



Man verfährt, wie bei der Bereitung von Epichlorhydrin; nach einigen Rectificationen erhält man den Körper im Zustande vollkommener Reinheit.

Das *Aethyl-Glycid* so dargestellt ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, von angenehmem, ätherartigem Geruch, von sehr stechendem Geschmack, leichter als Wasser; seine Dichte bei 12° ist 0,94; seine Dampfdichte wurde zu 3,46 im Wasserdampf gefunden — die berechnete ist 3,52 —.

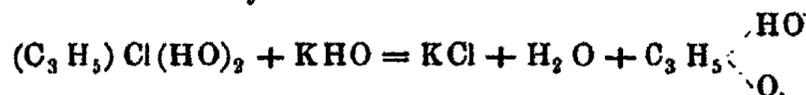
Der Körper löst sich leicht in Wasser, er verbindet sich lebhaft nach Art des Epichlorhydrins mit den Halogen-Wasserstoffsäuren; fünffach Chlorphosphor PCl_5 verwandelt ihn in $(C_3 H_5)(C_2 H_5 O) Cl_2$, in dasselbe Produkt, welches bei Addition des Chlors zum Aethyl-Allyloxyd resultirt. Länger noch bei der Beschreibung des Körpers zu verweilen halte ich für unnöthig; er ist in allen Punkten analog in den Eigenschaften mit dem Epichlorhydrin.

Die beiden Körper, die ich soeben angeführt, sind schon von Hrn. Reboul*) in einer grossen Abhandlung über die Glycidäther beschrieben, aber nicht im Zustande der Reinheit erhalten worden; denn eine Analyse ist nicht mitgetheilt.

Der Alkohol $C_3 H_5 \begin{matrix} \diagup HO \\ \diagdown O \end{matrix}$, dessen Aethyl-Glycid der Aethyläther

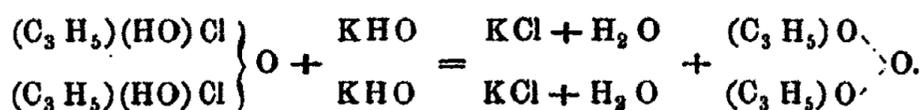
*) Ann. Chim. et Phys., III. Serie, Bd. 60, S. 57 u. 58 (1860).

ist, muss nach der Theorie bei der Einwirkung von kaustischen Alkalien auf Monochlorhydrin entstehen:

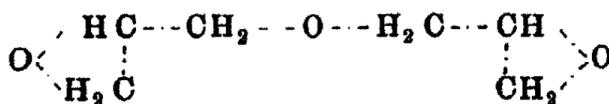


Kaustisches Kali wirkt in der That sehr lebhaft auf Monochlorhydrin ein, jedoch habe ich bis jetzt bei dieser Operation das alkoholische Produkt, das wahrscheinlich in Wasser löslich ist, noch nicht gewinnen können. Ich hoffe ein besseres Resultat zu erlangen, wenn ich eine grössere Quantität des Körpers in Arbeit nehme.

Was den sogenannten einfachen Aether des Glycids $(C_3 H_5) O \begin{matrix} \diagdown \\ O \end{matrix}$ $(C_3 H_5) O \begin{matrix} \diagup \\ O \end{matrix}$ anbetrifft, so hoffe ich ihn durch die Einwirkung von Alkalien auf das Additionsprodukt der unterchlorigen Säure $(HO)Cl$ mit dem Allyloxyd selbst zu erhalten, welche Reaction ich in Kurzem auszuführen mir vorbehalte:



Die Verbindung $(C_3 H_5) O \begin{matrix} \diagdown \\ O \end{matrix}$ $(C_3 H_5) O \begin{matrix} \diagup \\ O \end{matrix}$ ist nichts anders als eine der einfachen Aether des Glycerins selbst, welche die Formel*)



anzeigt.

§ II. Die Mittheilung des Hrn. Ad. Claus „über Dichlorglycid“, die in No. 8 dieser Berichte**) enthalten ist, veranlasst mich sogleich auf die Glyciderivate zurückzukommen, über die ich schon eine vorläufige Mittheilung vor einiger Zeit***) veröffentlicht habe.

Ich ersehe daraus mit Vergnügen, dass Hr. Claus meine Anschauung über die Structur des Dichlorglycids (zweifachchlorwasserstoffsäures Glycid) $(C_3 H_4) Cl_2$ theilt; die leichte Umsetzung dieses Körpers in Monochloraceton $CH_2 Cl \text{---} CO \text{---} CH_3$, unter der Einwirkung von Schwefelsäure, — eine Reaction, die ich vor Kurzem beschrieben habe —, gestattet in der That nicht, wie mir scheint, dem Körper eine andere Formel zu ertheilen, als die, welche ich vorgeschlagen habe: $CH_2 \cdot Cl \text{---} CCl \text{---} CH_2$.

*) Siehe von Gegerfeldt, diese Berichte IV, S. 921.

**) Diese Berichte V, S. 358.

***) Diese Berichte V, S. 186.

In dem Dichlor- und Dibromglycid, $C_3H_4X_2$ im Allgemeinen, ist eins von den Atomen X des Halogen-Körpers tertiär, CX; dies ist das, welches sich leicht in der Form von Halogen-Wasserstoffsäure eliminirt, das so zu sagen ein Atom Wasserstoff unter der Einwirkung von Alkalien in alkoholischer Lösung mit sich fort reisst, während zugleich die Allyl- oder zweiwerthige Verbindung eine *Allylen-* oder *Propargylverbindung*, d. h. vierwerthig wird; das andere Halogenatom X ist primär, CH_2X , und zwar deswegen, weil die Glycidderivate, wie die Allylderivate, leicht doppelte Umsetzung mit verschiedenen Metallsalzverbindungen eingehen, indem sie einfach-substituirte, einfachgebromte oder einfachgechlorte Allylkörper bilden.

Diese Annahme, die ich schon in meiner früheren Mittheilung aufstellte, halte ich als allgemein gegeben aufrecht, ohne indessen zu behaupten, dass sie nicht eine oder andere Ausnahme gestattet; ich muss hinzufügen, dass die Doppelumsetzungen, wie voranzusehen war, im Allgemeinen leichter mit den Bromderivaten als mit den correspondirenden Chlorderivaten vor sich gehen, und hauptsächlich mit den Bromderivaten, mit denen ich bis jetzt gearbeitet habe.

Den Thatsachen, die ich kürzlich kennen gelehrt habe, und worauf ich diese Annahme stütze, füge ich die folgende hinzu.

Allylbromür bildet leicht Doppelumsetzung mit salpetersaurem Silber; es entsteht das Allylnitrat $C_3H_5(NO_3)$, welches ein flüssiger, farbloser, beweglicher Körper ist und einen stechenden Geruch besitzt. Seine Dichte bei $10^\circ C.$ ist 1,09, es siedet bei $106^\circ C.$; seine Dampfdichte wurde zu 3,54 gefunden — die berechnete ist 3,56 —; es ist in Wasser unlöslich und zeigt im Allgemeinen die Eigenschaften der nitrirten Aether und der Allylverbindungen.

Das Dibromglycid (zweifachbromwasserstoffsaurer Glycid)



verhält sich ebenso wie das Allylbromür; mit salpetersaurem Silber in alkoholischer Lösung beginnt die Reaction schon in der Kälte und sie vollendet sich rasch auf dem Sandbade. Der vom gebildeten Bromsilber getrennte Alkohol fällt im Wasser als einfachgebromtes Allylnitrat $(C_3H_4Br)NO_3$ in Form eines sehr dicken, unlöslichen Oels aus.

Das *einfachgebromte Allylnitrat* ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, von angenehmem, ätherartigem Geruch, von süßlichem, stechendem Geschmack. Seine Dampfdichte ist bei $13^\circ C.$ 1,5; es siedet gegen $140-150^\circ C.$ ohne Zersetzung.

In meiner früheren Notiz habe ich das einfachgebromte Allylacetat $(C_3H_4Br)C_2H_3O_2$ erwähnt; ich werde heute diesen Körper, der sich leicht bildet und von dem ich eine nicht unbedeutende Quantität durch die Einwirkung von Dibromglycid auf essigsaurer Kalium in

alkoholischer Lösung dargestellt habe, näher beschreiben, ohne mich jedoch beim Detail der Rectification dieses Körpers aufzuhalten.

Das einfachgebromte Allylacetat ist eine farblose, bewegliche, im Lichte wenig oder gar nicht gelb werdende Flüssigkeit, von angenehmem, erfrischendem, ätherartigem Geruch, unlöslich in Wasser, besitzt eine Dichte von 1,57 bei 12° C.; die Dampfdichte im Anilindampf genommen wurde zu 5,8 gefunden — die berechnete ist 6,18 —; bei dieser Temperatur beginnt der Körper sich zu zersetzen, er siedet bei 163—164° ohne Zersetzung. Weder dreifach noch fünffach Chlorphosphor reagiren bei gewöhnlicher Temperatur auf ihn ein; er geht die additionellen Verbindungen der Allylkörper im Allgemeinen ein.

Unter der Einwirkung von kaustischen Alkalien — behandelt mit festem Kalihydrat bei gewöhnlicher Temperatur oder destillirt in einer Retorte über Stücke von kaustischem Natron im Oelbade — setzt er sich leicht in einfach gebromten Allylalkohol um $(C_3H_4Br)HO$ oder $CH_2 - - CBr - - CH_2 (HO)$.

Der einfachgebromte Allylalkohol ähnelt, wie voraus zu sehen war, sehr seinem Acetat; er ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, erfrischendem Geruch, die im zerstreuten Lichte nicht gelb wird, — ich urtheile nach der Zeit wenigstens, seitdem ich ihn besitze —, ist unlöslich oder sehr wenig löslich in Wasser, ist ein wenig flüchtiger als sein Acetat, siedet bei 155° C. und hat ein wenig höheres specifisches Gewicht. Seine Dichte ist bei 15° C. 1,6.

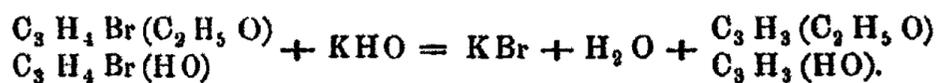
Während das Acetat von fünffach Chlorphosphor nicht angegriffen wird, wird der einfachgebromte Allylalkohol energisch, schon in der Kälte, wie gewöhnlich die Alkohole, von PCl_5 unter reichlicher Entwicklung von Salzsäure angegriffen; das Reactionsprodukt ist nach Zerlegung des Phosphoroxchlorids $POCl_3$ durch Wasser eine unlösliche und dichtere Flüssigkeit als Wasser. Es ist dies das Chlorür des Monobromallyls $(C_3H_4Br)Cl$ oder $CH_2 - - CBr - - CH_2 Cl$. Der Körper siedet bei 120°, seine Dichte bei 11° C. ist 1,63.

Dieser Körper muss derselbe sein, welchen Hr. Reboul*) unter dem Namen Chlorhydrobromglycid beschrieben und welchen er erhalten hat durch Einwirkung von kaustischem Kali auf Chlorobromhydrin $(C_3H_5)Br_2Cl$, das durch die Einwirkung von fünffach Bromphosphor auf Epichlorhydrin entstanden war.

Ebenso wie sein Aethylderivat $(C_3H_4Br)C_2H_5O$ wirkt der einfachgebromte Allylalkohol $(C_3H_4Br)HO$ leicht auf kaustisches

*) l. c. S. 40.

Kali in alkoholischer Lösung ein und bildet nach den zuverlässigsten Analogien den Propargylalkohol:



Man erwärmt auf dem Sandbade in einem Apparat mit Rückflusskühlrohr; Bromkalium schlägt sich als bald in reichlicher Menge nieder und der destillierte Alkohol zeigt mit salpetersaurem Silber und ammoniakalischem Kupferchlorür die Reactionen der Propargylverbindungen. Ein Zusatz von Wasser zum Alkohol scheidet nichts aus demselben ab; der Propargylalkohol muss also in der That in Wasser löslich sein. Ich bin heute freilich nicht im Stande den Propargylalkohol $\text{C}_3\text{H}_3(\text{HO})$ näher zu beschreiben, denn ich habe ihn nur in wässeriger oder alkoholischer Lösung erhalten; ich zweifle jedoch keinen Augenblick an seiner Existenz und an der Möglichkeit ihn leicht darzustellen, werde daher später auf diesen wichtigen Gegenstand zurückkommen.

Der Propargylalkohol bildet sich auch als Nebenprodukt bei der Bildung des einfach gebromten Allylalkohols, wenn festes kaustisches Kali auf einfach gebromtes Allylacetat einwirkt; im Allgemeinen übrigens tritt nicht nur, wenn festes Kalihydrat auf die zweifach gebromten Allylderivate einwirkt, eine Elimination eines Moleküls Bromwasserstoffsäure und Bildung von einfach gebromten Allylderivaten auf, was die Hauptreaction ist, sondern durch eine zweite, sich anschliessende Reaction entwickelt sich ein zweites Molekül Bromwasserstoffsäure und es entsteht eine Propargylverbindung.

Wenn die Reaction des Dibromglycids auf essigsaures Kalium auch gestattet leicht das einfach gebromte Allylacetat und zuletzt den Alkohol selbst $(\text{C}_3\text{H}_4\text{Br})\text{HO}$ zu erhalten, so verhalten sich die gechlorten Produkte $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$, $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ und $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}(\text{HO})$ leider anders.

Das essigsaure Kalium in alkoholischer Lösung wird in der That sehr leicht durch $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$ unter Bildung von KCl zersetzt, aber es ist schwer *reines einfachgechlortes Allylacetat* in ansehnlicher Quantität zu gewinnen, denn das Rohprodukt der Reaction beginnt bei 80°C . zu sieden, und das Thermometer steigt bis gegen 150°C . Einmal habe ich mit 80 Grammen reinen Dichlorglycids operirt. Nach mehreren Rectificationen bin ich dahin gelangt eine ziemlich geringe Quantität eines Productes zu erhalten, das im reinen Zustande bei $140\text{--}145^\circ$ siedete und das ich für einfachgechlortes Allylacetat $(\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl})(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$ halte.

Ich zweifle nicht, dass ich leichter durch die Einwirkung von einfachgechlortem Allylbromür $\text{CH}_2\text{--CCl--CH}_2\text{Br}$ auf essig-

saures Kalium dies einfachgechlorte Acetat erhalten werde, mit welchem Gegenstand ich mich übrigens gegenwärtig beschäftige.

Ebenso habe ich Grund über Folgendes erstaunt zu sein, was ich bei der Betrachtung des einfach gechlorten Allylacetats anführen will: die Einwirkung von $C_3H_4Cl_2$ auf Schwefelcyankalium gestattet leicht die Bildung von einfachgechlortem Schwefelcyanallyl $(C_3H_4Cl)CNS$, eines Körpers, der leicht zu reinigen ist.

§ III. In der letzten Zeit habe ich einige Propargylderivate dargestellt, die ich, ebenso wie die Allylderivate, welche zur Darstellung derselben gedient haben, kurz beschreiben kann.

Die Methyl- Allyl- und Propargylderivate sind analog den correspondirenden *Aethylderivaten* und bilden sich auf dieselbe Weise.

Das *Methyl-Allyloxyd* $(CH_3) \dots (C_3H_5)O$ entsteht bei der Einwirkung von Allylbromür auf Natriummethylat; es siedet bei $46^\circ C$., seine Dichte im flüssigen Zustande ist 0,77 bei 11° , seine Dampfdichte wurde zu 2,40 gefunden, seine berechnete ist 2,48.

Sein *Bibromür* $(CH_3) \dots (C_3H_5Br_2)O$ siedet bei 185° . Wenn man dasselbe im Oelbade in einer Retorte über festem Natronhydrat der Destillation unterwirft, erhält man das einfachgebromte Methyl-Allyloxyd $(CH_3)(C_3H_4Br)O$, eine Flüssigkeit, deren Dichte bei 10° 1,35 ist; die gefundene Dampfdichte ist 5,00, die berechnete 5,21. Dieser Körper siedet bei $115-116^\circ$. Neben demselben entsteht zugleich in nicht unbedeutender Quantität Methyl-Propargyläther $(CH_3)(C_3H_3)O$.

Das einfachgebromte Methyl-Allyloxyd $(CH_3)(C_3H_4Br)O$, auf dem Sandbade in einem Apparat mit Rückflusskühlrohr mit Kalihydrat in alkoholischer Lösung erhitzt, setzt sich leicht um in den *Methyl-Propargyläther* $(CH_3)(C_3H_3)O$. Derselbe siedet im reinen Zustande bei $61-62^\circ$, seine Dichte bei $12,5^\circ$ ist 0,83, seine gefundene Dampfdichte ist 2,33, seine berechnete 2,41.

Ich bemerke hierbei, dass der *Aethyl-Propargyläther* $(C_2H_5)(C_3H_3)O$ leicht *Aethyl-Allyloxyd* $(C_2H_5)(C_3H_5)O$ bildet, wenn man denselben nämlich direct mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat auf einem Sandbade im Apparat mit Rückflusskühlrohr erhitzt.

Der *Amyl-Propargyläther* $(C_5H_{11})(C_3H_3)O$ ebenso dargestellt wie die vorigen ist wie jene eine klare, farblose, aber wenig riechende Flüssigkeit; er ist in Wasser unlöslich, seine Dichte bei 12° ist 0,84, seine gefundene Dampfdichte ist 4,35, seine berechnete 4,67; er siedet bei $140-145^\circ$.

Das *Phenyl-Allyloxyd* $(C_6H_5)(C_3H_5)O$, welches durch Einwirkung von C_3H_5Br auf Natriumphenylat entsteht, ist dem Aethylphenol analog. Es ist eine klare, farblose, stark brechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, besitzt übrigens die Dichte des Wassers und siedet bei $192-195^\circ$. Wenn man es der Einwirkung von Brom unterwirft,

so verbindet sich letzteres nicht nur mit C_3H_5 , sondern übt noch eine substituierende Wirkung auf die Gruppe C_6H_5 aus. Den *Phenyl-Propargyläther* $(C_6H_5)(C_3H_3)O$ habe ich bis jetzt noch nicht erhalten können; ebenso bin ich vom Allyloxyd $(C_3H_5)_2O$ ausgehend bis jetzt noch nicht im Stande gewesen den Propargyläther selbst $(C_3H_3)_2O$ darzustellen; ich hoffe jedoch mit Hilfe des einfachgebromten Allyloxyds $(C_3H_4Br)_2O$ durch Einwirkung von kaustischen Alkalien denselben zu erhalten.

§ IV. Es möge mir am Schlusse gestattet sein einige Erfahrungen und Betrachtungen in Betreff der Diallylderivate anzuführen.

Ich trage mich schon lange mit der Idee, vom Diallyl $(C_3H_5)_2$ oder C_6H_{10} zum Benzol C_6H_6 zu gelangen; der Weg vom Glycerin zum Aceton ist nicht sehr lang und man weiss, dass dieses leicht in Mesitylen $(C_6H_3)(CH_3)_3$ sich verwandelt, ein Derivat, das sich direct an das Benzol anschliesst. Glycerin und Diallyl befinden sich im innigen verwandtschaftlichen Verhältnisse; die oben angezeigte Umsetzung bildet daher theoretisch nichts unmögliches. Ich habe schon vor zwei Jahren und im Laufe des letzten Sommers einige Untersuchungen zu diesem Zweck angestellt, die ich während der Winterzeit bei Gelegenheit der Umsetzung des Glycerins in Phenol, was von Hrn. Linnemann ausgeführt ist, wieder aufgenommen habe. Es ist mir in der That gelungen das Diallyl in einen Kohlenwasserstoff zu verwandeln, der im Aeussern analog dem Benzol ist und der Formel C_6H_6 entspricht, dessen Eigenschaften aber radical verschieden von denen des Benzols sind.

Wenn man im Oelbade in einer Retorte Allyltetrabromür $C_3H_5Br_2$



über Stücken von kaustischem Kali erhitzt, so setzt es sich um zu einer farblosen Flüssigkeit, die dichter als Wasser ist. Das Produkt siedet nicht constant und verbindet sich lebhaft mit Brom. Es schliesst aller Wahrscheinlichkeit noch einfachgebromtes Diallyl C_3H_4Br ein



Wie dem auch sein mag, wird es in einem Apparate mit Rückflusskühlrohr im Wasserbade mit Kalihydrat in alkoholischer Lösung erwärmt, so bewirkt es schnell Doppelumsetzung wie die einfachgebromten Allylderivate; Bromkalium bildet sich in reichlicher Menge und ein bromfreier Kohlenwasserstoff entsteht, der dem Aeussern nach analog dem Benzol ist; es ist eine farblose, stark das Licht brechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, besitzt bei $12^\circ C.$ eine Dichte von 0,798, siedet, so weit ich es an der kleinen Quantität, die mir zu Gebote stand, bestimmen konnte bei 85° , seine Dampfdichte ist 2,76, während die Formel C_6H_6 2,69 verlangt. Dieser Körper brennt mit sehr leuchtender und russen-

der Flamme, er verbindet sich energisch unter Explosion mit Brom; mit den Reagentien auf Propargylverbindungen giebt er die charakteristischen Reactionen derselben, mit salpetersaurem Silber in wässriger Lösung bildet er einen *weissen, amorphen* Niederschlag (Unterschied zwischen dem Aethyl-Propargyläther), ist in Ammoniak unlöslich und wird im Sonnenlichte rothbraun. Die Silberverbindung explodirt schon beim Erwärmen unter 100° , giebt eine rothe Flamme und hinterlässt reichlich flockige, leichte Kohle. Eine Analyse des Körpers habe ich noch nicht ausführen können, da die ganze Quantität, die ich besass, beim Versuch und bei der Explosion des Silbersalzes verbraucht wurde.

Die Analogie gebietet anzunehmen, dass dieser Kohlenwasserstoff nichts anderes als das Propargyl ($C_3^v H_3$)₂ oder das Diallylen ist, ein Kohlenwasserstoff $C_6 H_6$ oder ($C_3^v H_3 \text{ --- } C_3^v H_3$), welcher achtatomig sein muss.

Das Diallyl ($C_3^{III} H_5 \text{ --- } C_3^{III} H_5$) ruft in der That im doppelten Verhältniss die Eigenschaften und Reactionen der *Allylderivate* hervor; wenn, wie man allgemein annimmt, der Allylalkohol die Formel $CH_2 \text{ --- } CH \text{ --- } CH_2$ (HO) hat, so muss die des Diallyls ($CH_2 \text{ --- } CH \text{ --- } CH_2$)₂ = ($CH_2 \text{ --- } CH \text{ --- } CH_2$), seines Tetrabromürs ($CH_2 Br \text{ --- } CH Br \text{ --- } CH_2$)₂ = ($CH_2 \text{ --- } CH Br \text{ --- } CH_2 Br$) sein, und wenn der Propargyläther $CH \text{ --- } C \text{ --- } CH_2$ ($C_3 H_3 O$) ist, so muss der Kohlenwasserstoff $C_6 H_6$, der aus dem Tetrabromür des Diallyls durch Elimination von $4 H Br$ bei der doppelten Einwirkung von kaustischem Kalihydrat entsteht,



sein, ein Doppelallylen-Kohlenwasserstoff und in Folge dessen achtatomig.

Ich hoffe diesen Kohlenwasserstoff ($C_3 H_3 \text{ --- } C_3 H_3$) leichter zu erhalten, wenn ich nicht mehr vom Diallyl, sondern vom Bibromdiallyl $C_3 H_4 Br$ ausgehe, welches durch die Einwirkung von Natrium auf



einfachgebromtes Jodallyl ($C_3 H_4 Br$) J entsteht, und noch leichter mit Hilfe der Einwirkung von Natrium auf Jodpropargyl ($C_3 H_3$) J.

Meine Untersuchungen in dieser Richtung über diese Körper fortzuführen, deren Interesse augenscheinlich genug ist, behalte ich mir vor.

Wenn gleich diese angeführten Untersuchungen noch unvollständig sind, so habe ich dennoch geglaubt, sie schon jetzt veröffentlichen zu können, weil sie mir ein bis jetzt wenig bearbeitetes Gebiet der organischen Chemie zu berühren scheinen, auf welchem zu arbeiten ich mir vornehme. Die Veröffentlichung dieser vorläufigen Notiz soll mir vor-

nehmlich den Vortheil bringen, mir die Möglichkeit und Zeit, meine Arbeiten in dieser Richtung zu verfolgen, zu sichern, heute besonders wo ich in Folge der Ferien und Examina am Vorabende der Unterbrechung auf einige Monate stehe.

Loeven, den 26. Mai 1872.

121. V. Merz und W. Weith: Zur Kenntniss des Perchlorphenols.

(Eingegangen am 1. Juni.)

Unter den gechlorten Phenolen beansprucht das Pentachlorphenol als das letzte Glied der Reihe ein gewisses Interesse.

Wie bekannt, steigt die Reactionsfähigkeit der aromatischen Verbindungen, wenigstens im Allgemeinen, mit der Anzahl ihrer negativen Atome, und so hofften wir, aus dem Perchlorphenol durch passende Reactionen das entsprechende Hydroxylderivat erhalten zu können. Das erstrebte Ziel wurde zwar nicht erreicht, immerhin dürften unsere Beobachtungen der Mittheilung werth sein.

O. Erdmann*) hat das Perchlorphenol zuerst aus Isatin, Laurent**) aus Trichlorphenol durch Chlorirung alkoholischer Lösungen erhalten, Schützenberger***) constatirte sein Entstehen bei der Einwirkung von Chlor auf jodhaltiges Phenol. Die Kostspieligkeit des Jodes machte ein anderes Chlordichtungsmittel wünschbar. Wir haben eine Mischung aus drei Theilen Phenol und einem Theil Antimontrichlorür zuerst im Wasser — dann im Kochsalz-Bade bis zur Erschöpfung gechlort. Um völlig sicher zu gehen, wurde der Chlorstrom mehrstündig fortgesetzt, auch nachdem scheinbar jede Einwirkung vorüber war. Starkes Erhitzen ist zu vermeiden, da sonst secundäre indifferenten Substanzen hervorgerufen werden. Das Reactionsprodukt bildete eine dunkelbraune, theilweise krystallinische, übrigens wenig erbaulich beschaffene Masse. Um das Perchlorphenol zu isoliren, wurde diese Masse anhaltend mit Sodalösung gekocht, worauf man von nicht gelösten indifferenten Substanzen abcolirte und das noch heisse Colat mit Salzsäure übersättigte. Hierbei präcipitirt ein dunkles, aber dichtes Perchlorphenol, welches sich von der rothen Mutterlauge leicht rein waschen lässt — während bei kalter Fällung ein schwammiges, schlecht zu behandelndes Produkt entsteht. Die sonst empfohlene Reinigung des Perchlorphenols durch Umkrystallisiren aus Kalilauge wollte hier, wegen hartnäckiger brauner Anhängsel, nur wenig fördern; ebenso

*) Journ. für pr. Chem. XXII. 272.

**) Ann. de Chim. et de Phys. [3] III. 497.

***) Bull. de la soc. chim. IV. 102 (1865).

wenig nutzten Versuche, um das Perchlorphenol durch Sublimation oder durch Destillation mit gewöhnlichem Wasserdampf zu reinigen. Mit dem gewöhnlichen Wasserdampf geht das Perchlorphenol zu langsam über, hingegen beim Dampf von $180-200^{\circ}$, wird die Chlorverbindung verhältnissmässig rasch verflüchtigt. Sie häuft sich theils geschmolzen, theils nadelig krystallisirt im Kühler an; Verstopfungen wird durch zeitweises Herauskrücken vorgebeugt. Derart aus der dunkeln Rohmasse erhaltenes Produkt ist rein weiss oder selbst in den Partien, welche geschmolzen waren, kaum gelblich gefärbt. Wird es in heissem Ligroïn gelöst, so krystallisiren beim Erkalten feine zolllange und völlig farblose Nadeln von lebhaftem Glanz. — Das Vorliegen von reinem Perchlorphenol ergaben die folgenden Bestimmungen in zwei Präparaten von verschiedener Darstellung. Gefunden 26,90 und 0,59 pCt. Kohlenstoff und Wasserstoff, ferner 66,64 und 66,82 pCt. Chlor; berechnet 27,02, 0,38 und 66,60 pCt.

Wir können die früheren Angaben über das Perchlorphenol wenigstens theilweise bestätigen. Es riecht bei gewöhnlicher Temperatur nicht, beim Erhitzen dagegen sehr stechend und bewirkt Hustenreiz. Sein Staub veranlasst heftiges Niesen. Von Weingeist und Aether wird das Perchlorphenol sehr leicht, von Benzol mässig leicht, von kaltem Ligroïn nur wenig gelöst. Die Lösungen reagiren sauer. Perchlorphenol von verschiedener Darstellung schmolz übereinstimmend bei $186-187^{\circ}$. Durch vorsichtiges Sublimiren erhält man die Perchlorverbindung in langen weissen Nadeln, sie geräth bei hoher Temperatur in's Kochen, fängt jedoch nach einiger Zeit unter Auftreten von Salzsäure an zu zerfallen.

Das Perchlorphenol löst sich, wenn auch nur langsam, schon in kalter Soda- oder Pottaschenlösung; es wird aus diesen Lösungen, wenn sie stark verdünnt sind, durch Kohlendioxyd wieder grossentheils abgeschieden.

Kalium-Perchlorphenylat, C_6Cl_2OK , aus Perchlorphenol durch Pottasche dargestellt und von überschüssiger Pottasche durch Aether-Weingeist getrennt, krystallisirt aus dieser Lösung in langen weissen Nadeln. Gef. 12,53, ber. 12,87 Proc. Kalium. Aus concentrirter Kalilauge erhält man die Verbindung in lebhaft diamantglänzenden büschlig gruppirten Prismen. Sie löst sich leicht in absolutem Alkohol und sogar in Aether.

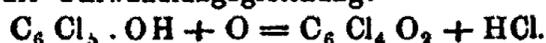
Natrium-Perchlorphenylat, C_6H_5ONa . Gef. 7,85, ber. 7,97 pCt. Natrium. Dargestellt wie das Kaliumsalz. Auch die Löslichkeitsverhältnisse und sonstigen Eigenschaften wie dort.

Ammonium-Perchlorphenylat krystallisirt aus heissem Ammoniak in sehr langen, dünnen, biegsamen Nadeln, löst sich kaum in Wasser, dagegen leicht in Weingeist. Auch verdünnte Salmiaklösungen werden durch Perchlorphenylate krystallinisch gefällt.

Nascirender Wasserstoff, wie ihn Natriumamalgam und Wasser liefern, wirkt auf das Perchlorphenol nur sehr langsam ein. Auch nach Wochen, wobei das freie Alkali zeitweise abgestumpft wurde, war die Substanz noch nicht chlorfrei. Durch Säuren abgeschieden, bildete sie ein, wenn auch nur langsam krystallinisch erstarrendes Oel, welches bei 220—230° siedete und hiernach wohl hauptsächlich Monochlorphenol war.

In heisser concentrirter Schwefelsäure löst sich das Perchlorphenol auf, wird jedoch beim stärkeren Erhitzen unter Bräunung und unter Entwicklung von Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd und Salzsäure zerstört. Eine Sulfosäure war nicht nachzuweisen.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Perchlorphenol schon in der Kälte in Perchlorchinon. Man setzt zu rauchender Säure, welche in Eiswasser steht, am besten in kleinen Portionen fein gepulvertes Perchlorphenol. Es löst sich mit blutrother Farbe auf. Die Lösung wurde nach ein Paar Stunden in viel Wasser gegossen; sie gab einen reichlichen gelben Niederschlag, welcher erst mit Wasser, dann mit kaltem Weingeist ausgesüsst und schliesslich aus heissem Weingeist umkrystallisirt wurde. Statt des Weingeistes wird übrigens mit Vortheil Amylalkohol genommen, da er die Substanz in der Hitze um Vieles leichter löst. Man bekommt so oder so goldgelbe, lebhaft glänzende Blättchen mit allen Eigenschaften des Chloranils. Die Substanz wurde noch sublimirt und dann analysirt. Gef. 29,08, 57,36 pCt. Kohlenstoff und Chlor, ber. für $C_6 Cl_4 O_2$ 29,27 und 57,72 pCt. Hieraus folgt die Umwandlungsgleichung:

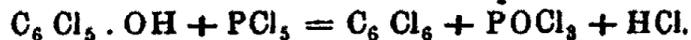


40 Grm. Perchlorphenol lieferten 22 Grm. Perchlorchinon.

Von concentrirter heisser Salpetersäure wird das Perchlorphenol sehr lebhaft angegriffen; ausser Chloranil entstehen beträchtliche Mengen von Chlorpikrin. Siedepunkt 112°.

Erhitzt man das Perchlorphenol mit Phosphorchlorid, so geht Perchlorbenzol über. Man reinigt es durch Abwaschen mit Natronlauge, Umkrystallisiren aus Ligroin und schliessliche Sublimation. Hierbei wurden die langen campherartig riechenden Nadeln erhalten, wie sie für das Perchlorbenzol so charakteristisch sind. Schmelzpunkt 222—223°. Gef. 74,19, 74,25 pCt. Chlor, ber. 74,73 pCt.

Dem Entstehen des Perchlorbenzols entspricht die Gleichung:



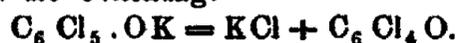
Das Perchlorphenol zerfällt beim Erhitzen, wie schon früher erwähnt, unter Entwicklung von Salzsäure. In analoger Weise verändert sich auch das Kalium-Perchlorphenylat und zwar besonders glatt. Das Reactionsprodukt ist ungemein schwer flüchtig und muss daher in einer Verbrennungsröhre operirt werden.

Erhitzt man Kalium-Perchlorphenylat, so erfolgt bei hoher Tem-

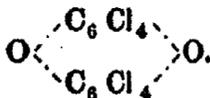
peratur eine geringe Verkohlung, gleichzeitig macht sich Chlor bemerkbar und es erscheinen röthliche Dämpfe, welche sich dicht an der glühenden Stelle als zimtfarbene Flüssigkeit ansammeln, die bald krystallinisch erstarrt; daneben entsteht ein theils wolliges, theils aus langen weissen Nadeln gebildetes Sublimat. Das Destillationsprodukt wurde zerrieben, durch Weingeist von geringen Mengen darin löslicher Substanzen befreit und nun aus heissem Nitrobenzol umkrystallisirt. Die heisse Lösung gesteht beim Erkalten zu einem Brei blätteriger Nadeln, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren aus siedendem Terpentinöl entfärbt wurden.

Die Analyse ergab 30,96 und 31,20 Proc. Kohlenstoff, 0,15 Proc. Wasserstoff, sowie 60,60, 60,72, 60,83 Proc. Chlor. Hieraus folgt, da der Wasserstoff ohne Belang ist, als einfachste Formel: $C_6 Cl_4 O$. Sie verlangt 31,30 und 61,74 Proc. Kohlenstoff und Chlor.

Der untersuchte Körper ist also ein Perchlorphenylenoxyd. Seiner Bildung entspricht die Gleichung:



Wird die ungemaine Schwerflüchtigkeit unseres Oxydes berücksichtigt, so dürfte eine Verdoppelung des obigen Ausdrucks für die Molekularformel gerechtfertigt sein. Am meisten hat für sich die Formel:



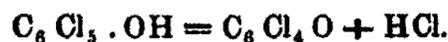
Eine Dampfdichtebestimmung des Chlorkörpers war wegen seines hohen Siedepunktes nicht auszuführen.

Das Perchlorphenylenoxyd wird von Weingeist, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w. kaum gelöst, sehr leicht von kochendem Nitrobenzol, nur mässig von heissem Terpentinöl. Es krystallisirt aus diesen Lösungen in weissen breiten, benzoësäureähnlichen Nadeln. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Perchlorphenylenoxyd geruchlos, erhitzt riecht es durchdringend stechend und kratzend. Es schmilzt gegen $320^\circ C.$, sublimirt in langen Nadeln und geht weit über dem Siedepunkte des Quecksilbers unverändert über.

Das Perchlorphenylenoxyd ist nur wenig reactionsfähig. Von Natriumamalgam und Wasser wird es nicht angegriffen, ebensowenig von Phosphorchlorid — sogar nicht bei $240-250^\circ$. Kochende conc. Salpetersäure zerstört das Perchlorphenylenoxyd — obschon nur äusserst langsam, es entweichen Chlor und Kohlendioxyd. Das Entstehen einer stickstoffhaltigen Substanz war nicht zu constatiren. Auch bei hoher Temperatur, sogar oberhalb 300° , wird die Verbrennung der Chlorverbindung durch Salpetersäure nicht leicht vollständig. Aus diesem Umstande erklärt sich, wie constatirt wurde, das Deficit

bei den nach dem Carius'schen Verfahren ausgeführten Chlorbestimmungen.

Wie sein Kaliumsalz zersetzt sich beim anhaltenden Kochen das Perchlorphenol selbst. Es entlässt Ströme von Salzsäure. Hatte die Gasentwicklung im Verlauf einiger Stunden aufgehört, so wurde die erstarrte Masse mit Sand zerrieben und in einem Verbrennungsrohr destillirt. Das Destillat hatte alle Eigenschaften desjenigen aus Kalium-Perchlorphenylat, wurde auch in gleicher Weise rein erhalten. Gef. 32,10, und 60,95 Proc. Kohlenstoff und Chlor. Hieraus wie aus den Eigenschaften folgt die Identität des Perchlorphenolderivates mit dem vorherbesprochenen Chlorkörper. Wir haben als Bildungsgleichung:



Die Ausbeute an Perchlorphenylenoxyd war hier, wie beim Kaliumsalz, eine recht befriedigende; sie betrug bei letzterem über 60 pCt. von der theoretischen Menge.

Wahrscheinlich werden auch andere gechlorte resp. gebromte Phenole entsprechende Phenylenoxyde liefern; so zersetzt sich Monobromphenol, nach Körner *), partiell schon bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck. (Phenylenoxyd?)

Versuche über die Wechselwirkung von Pentachlorphenol und Aetzkalkien haben ergeben, dass das Chlor nicht ohne tiefere Zersetzungen austritt. Unter 200° wirkt Aetzkali nur sehr langsam ein; bei 230 bis 240° entstehen humusartige, chlorfreie, in Wasser, wie in Kalilauge nicht lösliche Substanzen, und werden auch mehrfach noch kleine Mengen von Perchlorphenol unverändert gefunden. Die alkalische Lösung enthielt reichliche Mengen von Oxalsäure, welche unter Darstellung ihres Bleisalzes leicht isolirt und als solche identificirt werden konnte.

Da dem Pentachlorphenol nicht beizukommen war, so haben wir die Chloranilsäure vorgenommen, doch umsonst.

Eine unter Luftabschluss im Wasserstoffstrom bei 150—170° gebildete Kalischmelze enthielt, ausser viel Chlorkalium und etwas intactem Anilat, reichliche Mengen von Oxalsäure. Der aromatische Kern war somit vollständig zerstört worden.

Durch Substituierung des sonst milde wirkenden Kaliumacetats an die Stelle des Aetzkalis wurde das Resultat kein besseres. So gab eine Mischung von Kaliumchloranilat, Acetat und Wasser, welche im zugeschmolzenen Glasrohr mehrstündig auf 170° erhitzt worden war, reichlich Kohle; beim Oeffnen der Capillare entwich viel Kohlen-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. CXXXVII, 201.

dioxydgas. Nicht anders war das Resultat, als Kalium-Chloranilat mit reinem Wasser c. p. erhitzt wurde. Auch hier bildete sich Kohlendioxyd, Chlorkalium und eine kohlige Masse. Sie enthielt nach sorgfältigem Auskochen und Waschen mit Wasser nur sehr wenig Chlor, vorzüglich in zurückgehaltenem Chlorkalium; Wasserstoff war beim Glühen der scharf getrockneten Substanz mit Kupferoxyd kaum als Spur zu constatiren.

Erhitzt man Kalium-Chloranilat für sich, so verpufft es unter röhlichem Feuer, wenn rasch erhitzt wurde, gewöhnlich unter 200°; wurde langsam erhitzt, nicht selten erst jenseits 250°. Die Reaction liefert Wolken von Kohle; auch wurde Kohlendioxyd nachgewiesen.

Hiernach zerfällt das Chloranilat unter variirten Umständen, wie die folgende Gleichung zeigt:



Universitäts-Laboratorium Zürich, 30. Mai 1872.

122. A. Michaelis: Ueber die physikalische Möglichkeit der neusten Hypothese Kekulé's über das Benzol.

(Eingegangen am 2. Juni.)

Hr. Professor Kekulé *) hat vor kurzem eine Theorie über die Werthigkeit der Elemente und über die Schwingungen der Atome innerhalb des Benzolmoleküls mitgetheilt und Hr. Dr. Ladenburg **) hat kurz darauf die Ansicht ausgesprochen, dass sich diese Theorie noch sehr viel weiter ausdehnen lasse, indem sie das Dogma von der Stabilität der gegenseitigen Beziehungen der Atome vernichte. Da besagte Theorie sonach viele Fragen der Chemie zu lösen bestimmt sein sollte, so schien es mir im Interesse der Sache zu liegen einige Bedenken, theils chemischer, theils physikalischer Natur gegen dieselbe mitzutheilen.

Die Theorie der Benzolschwingungen von Kekulé ist abhängig von seiner Definition der Werthigkeit. Dieselbe bedeutet nach dessen Auffassung die relative Anzahl der Stösse, welche ein Atom durch andere Atome erfährt. „In derselben Zeit, in welcher die einwerthigen Atome eines biatomen Moleküls einmal an einander prallen, kommen bei gleicher Temperatur zweiwerthige Atome eines ebenfalls biatomen Moleküls zweimal zum Stoss.“ ***)

*) Annal. Chem. Pharm. 162. S. 77.

**) Diese Berichte, V. S. 323.

***) Kekulé, a. a. O. S. 87.

Hiernach ist die Werthigkeit eines Elementes nicht eine innere, sondern mehr eine äussere Eigenschaft der Atome. Ein Element hat dadurch seinen chemischen Werth, dass es eine bestimmte Anzahl Stösse erleidet. Nun werden die Geschwindigkeiten der Atome in den einzelnen Molekülen ebenso variiren, wie die Geschwindigkeiten der Moleküle bei der geradelinig fortschreitenden Bewegung von dem Mittelwerth derselben abweichen. Sind aber die Geschwindigkeiten der Atome verschieden, so muss auch die Anzahl der Zusammenstösse in derselben Zeit eine verschiedene sein. Mithin würde aus der Kekulé'schen Definition folgen, dass die Werthigkeit der Atome innerhalb desselben Gases eine verschiedene wäre.

Ferner wissen wir aus den Berechnungen von Naumann *), dass die Quadrate der Atomgeschwindigkeiten bei vollkommenen Gasen ihren Atomgewichten bei gleicher Temperatur umgekehrt proportional sind, indem

$$V_T = 1506^m \cdot \sqrt{\frac{T}{273 \cdot N}}$$

Die Wasserstoffatome haben also die grösste Geschwindigkeit von allen Gasen und da dieselben trotzdem sich weniger häufig treffen sollen wie z. B. die Sauerstoffatome, so müsste das Molekül derselben bedeutend grösser sein. Auf Grund der Reibung der Gase hat aber Lothar Meyer **) berechnet, dass das Volum des Wasserstoffmoleküls ungefähr nur halb so gross als das des Sauerstoffs ist, indem die Molekularvolumina dieser Gase in dem Verhältniss 6 : 13,8 stehen. Die Schnelligkeit der Diffusion des Wasserstoffgases, sein schnelles Hindurchströmen durch sehr enge Oeffnungen, macht es überdies wahrscheinlich, dass das Wasserstoffmolekül das kleinste von allen Gasen ist. Wie man sieht, ergeben also diese Thatsachen gerade das umgekehrte, was die Kekulé'sche Theorie verlangt.

Man wird es aber auch von vorn herein für wenig wahrscheinlich halten, dass die Atome der Metalle, wie Wolfram, Molybdän eine Geschwindigkeit besitzen sollen, vermittelt welcher sie sechsmal an einander prallen, wenn die Wasserstoffatome sich nur einmal begegnen. Auch liegt unwillkürlich die Frage nahe, wie es denn mit der Werthigkeit von Metallen, wie z. B. Quecksilber ist, deren Molekül nur aus einem Atom besteht. Da bei diesen innerhalb des Moleküls kein Zusammenstoss möglich ist, so würde die Nullwerthigkeit des Quecksilbers daraus folgen.

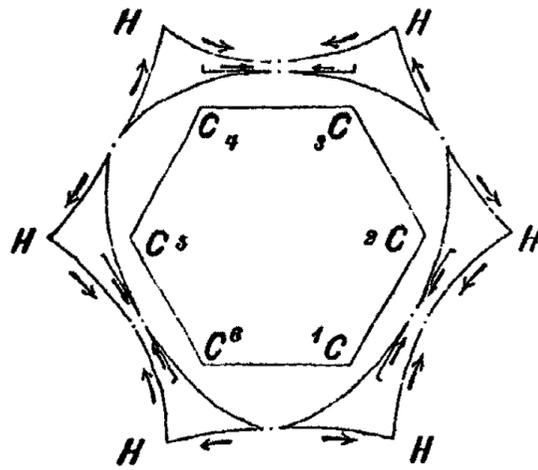
Dadurch aber, dass die Werthigkeit nicht die Bedeutung hat, die Kekulé ihr zuschreibt, verliert die Theorie der Benzolschwingungen

*) Grundriss der Thermochemie S. 46.

**) Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, (1867) S. 141.

ihre Bedeutung. Aber auch abgesehen davon dürfte schwerlich eine so complicirte Art der Schwingungen, wie Kekulé sie annimmt, bei einem so beständigen Körper wie Benzol möglich sein. Verfolgt man die Bahnen, welche die Atome im Benzol beschreiben sollen, so gelangt man zu folgender Figur.

Figur 1.



Eine dieser dargestellten ähnliche Bahn lässt sich nur unter der Voraussetzung erhalten, dass je zwei Atome, wie 1 und 2, 3 und 4, 5 und 6 sehr stark, hingegen 2 und 3, 4 und 5, 6 und 1 sehr schwach aufeinander wirken. Dann würde das Benzol aber eher drei schwach zusammengehaltenen Molekülen als einem beständigen einheitlichen Molekül ähnlich sehen. Nimmt man an, dass die sechs Kohlen-

stoffatome des Benzols in gleicher Entfernung in den Enden eines Sechsecks stehen, und daher auch gleich stark auf einander wirken, so wird die Resultante der Wirkung der Atome auf einander stets nach dem Innern des Sechsecks zu gerichtet sein.

Die Beschleunigungen, welche die einzelnen Atome einander ertheilen, sind uns zwar unbekannt, da vermittelt derselben aber eine Oscillation eintreten soll, und dieselben jedenfalls eine Function der Entfernung sein müssen, so werden dieselben der Bedingung genügen müssen:

$$p = f(r) = f'(r) - f''(r).$$

Dadurch wird Anziehung eintreten, dieselbe aber immermehr abnehmen und dann in Abstossung übergehen^{*)}. Haben nun die Punkte m_1, m_2 , u. s. w. in der Figur 2. abgebildeten Anfangslage keine Geschwindigkeit, so wird das System sich durch seine eigenen Kräfte in Bewegung setzen. Die Massenpunkte m_6 und m_2 ziehen m_1 mit gleicher Kraft an, es wird daher m_1 nach dem Satze vom Parallelogramm der Kräfte nothwendig nach dem Centrum des Sechsecks sich hinbewegen. Ebenso wird m_6 von m_1 und m_5 angezogen und daher die Richtung m_6P einschlagen, kurz alle Punkte werden sich nach dem Centrum des Sechsecks zu bewegen. Dadurch werden die Massen sich nähern,

^{*)} Vgl. diese Berichte, V. S. 48.

Nimmt man nun an, dass die Punkte 1. 2, 3. 4, 5. 6, sich sehr stark, die Punkte 2. 3, 4. 5, 6. 1 aber sehr schwach anziehen, so wird die Resultante aller Anziehungen auf einen Punkt einen ziemlich kleinen Winkel mit den Seiten des Sechsecks bilden und dadurch eine Bewegung eintreten, die der von Kekulé angegebenen sich einigermaßen nähert. Ob dabei aber auf die Dauer ein Zustand des Gleichgewichts heraus käme, ist sehr zweifelhaft, eine analytische Untersuchung hierüber, wie über die Form der Bahnen, dürfte übrigens ein ziemlich schwieriges Problem sein.

Jedenfalls aber ist eine solche Annahme deshalb unwahrscheinlich, weil dann das Benzol ausserordentlich leicht in drei Moleküle Acetylen zerfallen müsste.

Dies sind die Bedenken, welche ich gegen Kekulé's Hypothese geltend machen möchte. Ich habe geglaubt, dass es nicht überflüssig sei dieselben zu veröffentlichen; denn, sind sie begründet, so ist der Wissenschaft damit ein Dienst geleistet, sind sie aber unbegründet, so wird die Widerlegung derselben nur dazu dienen die Hypothese Kekulé's zu befestigen.

Carlsruhe, 30. Mai 1872.

123. C. Sarnow: Ueber die aus Crotonchloral erhaltene Monochlorcrotonsäure.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium CV; vorgef. vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit habe ich der Gesellschaft eine kurze Mittheilung gemacht über eine aus Crotonchloral erhaltene Monochlorcrotonsäure*) und einige Derivate dieser Säure beschrieben. Ich habe mich seitdem eingehender mit derselben beschäftigt und gefunden, dass sie durchaus nicht, wie ich damals annahm, identisch ist mit der von Geuther**) aus Aethyldiacetsäure mit Phosphor-pentachlorid dargestellten Monochlortetracrylsäure, deren Schmelz- und Siedepunkt sie nahezu besitzt. Geuther hat nämlich aus der Monochlortetracrylsäure durch Behandlung mit Kalilauge eine Säure ($C_4H_4O_2$) dargestellt, welche er als Tetrolsäure bezeichnet; mir ist es jedoch bei gleichem Verfahren, selbst wenn die verschiedensten Bedingungen inne gehalten wurden, nicht möglich gewesen, ein ähnliches Zersetzungsprodukt zu erhalten. Ich habe sowohl das Kaliumsalz der Säure, als auch den Aether derselben mit alkoholischer Kalilauge gekocht, habe sowohl die Operation bis zur völligen Beendigung fort-

*) Diese Berichte 1871. 781.

**) Geuther, Jenaische Zeitschrift Bd. 6. Heft 4.

geführt, als auch bald nach dem Beginn der Zersetzung unterbrochen, konnte jedoch nie auch nur eine Spur Tetrolsäure constatiren. Stets erhielt ich ein syrupartiges für die Untersuchung wenig geeignetes Produkt. Es scheint demnach eine Herausnahme von Chlor in der Form von Salzsäure bei meiner Säure nicht ohne Zerstörung des Moleküls möglich zu sein, und das Chloratom muss in derselben also eine andere Stelle einnehmen als in der Monochlortetracrylsäure.

Auch das Silbersalz meiner Monochlorcrotonsäure und das der Monochlortetracrylsäure scheinen sich von einander zu unterscheiden, denn Geuther beschreibt das von ihm erhaltene Silbersalz als feinkrystallinisch, während das meiner Säure lange, schöne und beständige Nadeln bildet. Ich habe leider nicht Gelegenheit gehabt, beide in Substanz mit einander vergleichen zu können.

Alle Reactionen, welche darauf hinzielen das Chlor aus der aus Crotonchloral dargestellten Monochlorcrotonsäure herauszunehmen, gehen entweder schwierig von statten oder bleiben ganz ohne Erfolg. Zinkstaub mit der wässrigen Lösung derselben tagelang gekocht, löst sich zum Zinksalz, lässt aber das gebildete Salz dann unverändert. Silberoxyd zersetzt bei tagelangem Kochen nur einen kleinen Theil der Säure unter Abscheidung von Chlorsilber und wirkt erst im geschlossenen Rohr bei hoher Temperatur, dann aber völlig zerstörend auf sie ein. Auch Ammoniak vermag bei 120° noch nicht das Chlor herauszunehmen, erst bei 150° bildet sich Chlorammonium und es entsteht gleichzeitig ein neutraler nicht krystallisirbarer Körper, welchen ich geneigt bin für die Amidosäure zu halten, aber noch nicht völlig chlorfrei unter Händen gehabt habe. — Natriumamalgam nimmt, zu einer concentrirten, wässrigen Lösung des Natriumsalzes der Monochlorcrotonsäure gesetzt, schliesslich alles Chlor heraus unter Bildung einer in farblosen Täfelchen krystallisirenden Säure, welche durch die Analyse als Crotonsäure erkannt wurde; sie besitzt den Schmelzpunkt von 72° und scheint demnach identisch zu sein mit der von Kekulé aus Crotonaldehyd dargestellten Säure und mithin auch mit den auf verschiedenen Wegen aus Cyanallyl gewonnenen Crotonsäuren.

Durch den Umstand, dass das Chloratom in der Monochlorcrotonsäure so schwer durch andere Körper zu ersetzen ist, glaube ich mich berechtigt, wie ich bereits in der früheren Abhandlung ausgesprochen habe, zu der Annahme, dass das Chlor hier an einem Kohlenstoff hängt, an welchem weiter kein Wasserstoff gebunden ist, denn in diesem Falle wird ja, wie z. B. die substituirtten Benzole beweisen, dass Chlor ganz besonders fest gehalten.

Der früher zu 94° angegebene Schmelzpunkt der Monochlorcrotonsäure muss nach wiederholten Versuchen auf 96° berichtigt werden, die Säure beginnt schon bei 206° zu sieden, die Hauptmenge geht jedoch erst bei 212° über.

Die Salze der Monochlorcrotonsäure sind zum Theil schön krystallisirbare Körper. Bei folgenden ist die Zusammensetzung durch die Analyse festgestellt worden:

Kaliumsalz ($C_4H_4ClO_2K$). Ist in Wasser sehr leicht löslich und scheidet sich aus dieser Lösung in büschelförmig vereinigten Nadeln ab; aus Alkohol krystallisirt es in Form fettglänzender Blättchen.

Natriumsalz ($C_4H_4ClO_2Na$). Scheidet sich aus wässriger Lösung erst aus, wenn diese fast bis zur Trockne verdampft ist und zeigt dann nur undeutlich ausgeprägte Krystallformen; beim Abdampfen der alkoholischen Lösung wird es als amorphe seifenartige Masse zurückgelassen.

Ammoniumsalz ($C_4H_4ClO_2NH_4$). Obwohl auch in Wasser leicht löslich, scheidet es sich in Form grosser Blättchen oder dicker sechseckiger Tafeln aus, es sublimirt schon bei 100° und bildet dann feine rhombische Blättchen.

Silbersalz ($C_4H_4ClO_2Ag$). Löst sich in Wasser ziemlich schwer, lässt sich aus diesem umkrystallisiren und bildet lange, anfangs schneeweisse, am Lichte sich grau färbende, aber beständig bleibende Nadeln.

Bleisalz [$(C_4H_4ClO_2)_2Pb + H_2O$]. Glänzende Blättchen und Nadeln; verliert über 100° erhitzt das Wasser, schmilzt und geht in eine spröde, glasartige Masse über, welche bei längerem Kochen mit Wasser wieder in das ursprüngliche Salz zurückgeführt wird.

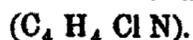
Kupfersalz [$(C_4H_4ClO_2)_2Cu \cdot Cu(OH)_2$]. Wird im basischen Zustande nach nebenstehender Formel stets erhalten, wenn man ein Alkalisalz der Monochlorcrotonsäure mit Kupfersulfat versetzt und bildet ein anscheinend amorphes, hellblaues Pulver, welches in Wasser fast unlöslich ist. — Das neutrale Salz wurde erhalten durch Sättigen der freien Säure mit Kupfercarbonat und Verdampfen der Lösung über Schwefelsäure, es scheidet sich in Form blauer Prismen ab, geht aber beim Erwärmen der Lösung in das basische Salz über.

Kalksalz [$(C_4H_4ClO_2)_2Ca$]. Dicke, warzenförmig gruppirte Prismen von mattem Ansehen.

Baryumsalz [$(C_4H_4ClO_2)_2Ba$]. Dünne fettglänzende Blättchen, in Wasser leichter löslich als das Kalksalz.

Monochlorcrotonsäure-Aethyläther ($C_4H_4ClO_2 \cdot C_2H_5$). Dargestellt durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Salzsäure, bildet eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehm obstartigem, an die freie Säure erinnernden Geruch und besitzt den Siedepunkt von 176° .

Monochlorcrotonnitril



Das Monochlorcrotonnitril ist nach gewöhnlichem Verfahren aus

dem Monochlorcrotonamid vermittelt Phosphorsäureanhydrid dargestellt worden. Wendet man die von der Theorie gebotenen Verhältnisse an, so erhält man eine nahezu theoretische Ausbeute an Nitril; ist dagegen Phosphorsäureanhydrid im Ueberschuss vorhanden, so wirkt dieses weiter zerstörend, Salzsäure entweicht in Menge und es hinterbleibt ein bedeutender Rückstand an Kohle. — Das Monochlorcrotonnitril bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit und besitzt einen angenehmen, an Benzonitril erinnernden, jedoch mehr ätherischen Geruch. Es siedet bei 136° , verdampft jedoch schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell. Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff . .	47,29	47,38
Wasserstoff . .	3,94	4,39
Chlor	34,98	35,17.

Die Dampfdichte wurde zu 50,70 gefunden, die Theorie verlangt 50,75.

Monochlorbibrombuttersäure ($C_4H_5ClBr_2O_2$).

Setzt man Brom zu einer Lösung der Monochlorcrotonsäure, so wird es sofort aufgenommen und die Flüssigkeit bleibt farblos, bis ein Molekül auf ein Molekül Säure hinzugefügt ist. Das Brom addirt sich der Säure hinzu und bildet die Monochlorbibrombuttersäure, welche bei der Darstellung anfangs in Form eines Oels ausfällt, aber bald krystallinisch erstarrt. Sie löst sich in kaltem Wasser ziemlich schwierig, durch heisses wird sie zersetzt. Alkohol dagegen nimmt sie leicht auf und lässt sie beim Verdampfen in Form einer strahlig krystallinischen Masse zurück; Aether löst sie ungemein leicht. Aus wässriger Lösung wird sie in Form glasglänzender Prismen erhalten, welche unter der Glocke der Luftpumpe sehr schnell, ohne an Gewicht zu verlieren, matt und porzellanartig werden; sie zeigen einen Schmelzpunkt von 92° , die geringste Menge von Feuchtigkeit veranlasst sie aber bei bedeutend niedrigerer Temperatur flüssig zu werden, und unter Wasser liegt der Schmelzpunkt sogar bei 37° . Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.	
Kohlenstoff . .	17,11	17,82	
Wasserstoff . .	1,78	2,17	
Brom	57,04	57,01	56,86
Chlor	12,65	12,68	12,64.

Die Salze der Monochlorbibrombuttersäure sind sehr leicht in Wasser löslich, mit Ausnahme des Silber-, Blei- und Mercurosalzes.

Silbersalz ($C_4H_4ClBr_2O_2Ag$). Wird als weisser klein krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn Silbernitrat zu einem Alkalisalz der Säure gesetzt wird. Es löst sich nur schwer in Wasser, leicht dagegen in Ammoniak; in trockenem Zustande ist es ziemlich beständig; mit der Mutterlauge längere Zeit in Berührung wird es zersetzt unter Abscheidung von Bromsilber.

Bleisalz [$(C_4H_4ClBr_2O_2)_2Pb + H_2O$]. Aus concentrirten Lösungen fällt es in Form von kleinen, warzenförmig gruppirten Nadeln, aus verdünnteren Lösungen setzt es sich nach einiger Zeit in grösseren Krystallen ab.

Mercurosalz. Aus mässig concentrirter Lösung in Form weisser Nadeln gefällt.

Sämmtliche Salze der Monochlorbibrombuttersäure erleiden beim Kochen mit Wasser Zersetzung, es bildet sich ein Bromid, Kohlensäure spaltet sich ab und es geht mit den Wasserdämpfen ein in Wasser unlösliches auf Lakmuspapier nicht reagirendes Oel über, welches einen eigenthümlichen an Phosgen gas erinnernden Geruch besitzt. Es zersetzt sich theilweise in Wasser unter Abspaltung von Brom- und Chlorwasserstoffsäure; vom Wasser getrennt und getrocknet lässt es sich nicht ohne Zersetzung destilliren. Die Analysen führten in Folge dessen zu keinem befriedigenden Resultate, es lässt sich aber nach denselben vermuthen, dass nach Abspaltung des Bromids und der Kohlensäure aus der Monochlorbibrombuttersäure zunächst der Rest des Moleküls als Monochlormonobrompropylen auftritt, sich aber in Gegenwart von Wasser unter Bildung verschiedener Produkte weiter zerlegt. — Die Art der Zersetzung scheint bei den verschiedenen Salzen genau dieselbe zu sein. Auch die freie Säure verhält sich beim Kochen mit Wasser genau wie ihre Salze. Unterwirft man dieselbe der trocknen Destillation, so spaltet sich zunächst etwas freies Brom ab, dann entweicht Bromwasserstoffsäure in Menge und es geht eine gut krystallisirende Säure vermisch mit einem gelblichen, nicht krystallisationsfähigen Produkt über, während sich Kohle in der Retorte ausscheidet. Die gut krystallisirte Säure erwies sich, nach dem Umkrystallisiren aus Wasser als regenerirte Monochlorcrotonsäure.

Behandelt man die Monochlorbibrombuttersäure mit Zink und Salzsäure, so wird das Brom wieder herausgenommen, aber nicht durch Wasserstoff ersetzt, man erhält wieder die Monochlorcrotonsäure.

Da bei der Behandlung der Trichlorcrotonsäure mit nasgirendem Wasserstoff ein Chloratom hartnäckig in der Säure zurückgehalten wird, so lag es nahe zu versuchen, ob das Crotonchloral unter gleichen Bedingungen sich ähnlich verhalten würde. Es wurde deshalb sowohl mit Zink und Salzsäure, als auch mit Zinkstaub und Wasser digerirt, lieferte indess ein weniger gutes Resultat, wie die Säure. Es scheint sich zwar auch hier vorzugsweise Monochlorcrotonaldehyd zu

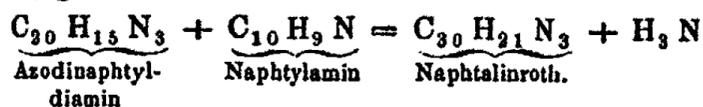
bilden, es entsteht aber gleichzeitig eine beträchtliche Menge Crotonaldehyd, welcher sich durch Destillation nicht von jenem trennen lässt. Ich habe, indem ich das bei 130—140° übergehende Produkt wiederholt fractionirte und der Analyse unterwarf, Zahlen erhalten, welche nahezu auf die Zusammensetzung des Monochlorcrotonaldehyd hinweisen, konnte diesen aber noch nicht in voller Reinheit erhalten. Ich suche augenblicklich nach einem Mittel denselben vom Crotonaldehyd zu trennen und hoffe, in kurzer Zeit diese Mittheilung vervollständigen zu können.

124. A. W. Hofmann und A. Geyger: Ueber einige von den aromatischen Azodiaminen abstammende Farbstoffe.

(Aus dem Berliner Univ.-Laborat. CVI; vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

I. Azodiphenylblau.

In einem der Gesellschaft vor etwa 3 Jahren vorgelegten Aufsatze hat der Eine*) von uns Versuche über die Zusammensetzung des unter dem Namen Magdalaroth im Handel vorkommenden Naphtalinfarbstoffs mitgetheilt. Diese Versuche haben gezeigt, dass der Farbstoff 3 Mol. Naphtylamin entspricht, von denen sich 3 Wassermoleküle getrennt haben, und dass er durch die Einwirkung des Naphtylamins auf das Azodinaphtyldiamin, unter Abspaltung von 1 Mol. Ammoniak, gebildet wird.



Der Gedanke lag nahe, diese Reaction in anderen Reihen und in anderen Combinationen zu studiren. Bei vorläufigen Versuchen zeigte es sich in der That, dass Anilin sowohl als Toluidin unter Bildung ganz ähnlicher rother Farbstoffe auf das Azodinaphtyldiamin einwirken, und es warf sich schliesslich die Frage auf, ob nicht auch der von den HH. Martius und Griess**) in ihrer interessanten Abhandlung über das Amidodiphenylimid erwähnte, durch Behandlung von Azodiphenyldiamin mit Anilinsalzen entstehende, aber nicht weiter untersuchte blaue Körper in diese Gruppe von Farbstoffen gehören möge.

Eine Lösung dieser Frage durch Versuche erschien um so wünschenswerther, als die Zusammensetzung der hier in Aussicht stehenden Verbindung mit derjenigen des von den HH. Girard, de Laire

*) Hofmann, Berichte 1869, 374, 412.

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

und Chapoteaud *) bei der Oxydation von reinem Anilin erhaltenen Violanilins zusammenfallen musste.

Wir haben diese Versuche angestellt.

Zur Darstellung des aus dem Azodiphenyldiamin entstehenden blauen Farbstoffs, den wir der Kürze halber Azodiphenylblau nennen wollen, wurden gleiche Gewichte der reinen Azobase und salzsauren Anilins mit dem doppelten Gewichte Alkohol in zugeschmolzenen Röhren 4 bis 5 Stunden lang auf 160° erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit war eine dunkelblaue zähflüssige Masse entstanden; gasförmige Verbindungen hatten sich nicht gebildet. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt, welches sich unschwer als ein Chlorhydrat zu erkennen gab, mit siedendem Wasser behandelt, wodurch unverändert gebliebenes salzsaures Anilin und Salmiak entfernt wurden, alsdann unter Zusatz von Salzsäure in Alkohol gelöst und die Lösung mit Natronlauge gefällt. Die so erhaltene freie Base wurde zur Entfernung des Natrons sorgfältig mit Wasser gewaschen, in siedendem Alkohol gelöst und mit Salzsäure versetzt. Nachdem der Alkohol zur Hälfte abdestillirt war, schied sich beim Erkalten ein dunkelblaues, schwach krystallinisches Salz aus. Dieses ist in Wasser unlöslich, löst sich dagegen in Alkohol, besonders beim Erwärmen, ziemlich leicht auf. Die Lösung besitzt eine tiefviolettblaue Farbe; sie färbt Wolle und Seide, kann aber, was Glanz und Schönheit anlangt, mit den Tinten der substituirten Rosaniline nicht verglichen werden. In Aether ist das salzsaure Salz vollkommen unlöslich. Auf Zusatz von Natronlauge zu der concentrirten alkoholischen Lösung des Salzes scheidet sich die Base als ein dunkelbraunes Pulver aus, welches in Wasser unlöslich ist, sich aber in Alkohol und Aether mit rothbrauner Farbe löst. Auf Zusatz von Salzsäure färbt sich die alkoholische Lösung rein blau, während die ätherische Lösung unter Abscheidung des blauen salzsauren Salzes völlig farblos wird. In Gegenwart von Alkohol und freier Salzsäure mit granulirtem Zink behandelt, entfärbt sich die Lösung des Salzes, wird aber an der Luft wieder blau. Die Darstellung einer Leukobase im reinen Zustande gelang auf diese Weise nicht; sie wurde auch mit Ammoniumsulfid vergeblich versucht.

Die Analyse des beschriebenen Chlorhydrats sowie einiger anderer aus demselben dargestellter Salze zeigte nun, dass die Reaction zwischen Azodiphenyldiamin und Anilin in der That genau so verläuft, wie wir, auf den analogen Versuch in der Naphtalinreihe gestützt, erwartet hatten. 1 Mol. Azodiphenyldiamin und 1 Mol. Anilin treten unter Abspaltung eines Ammoniakmoleküls zu dem blauen Körper zusammen.

*) Girard, de Laire und Chapoteaud, Compt. rend. LXIII, 964.

Noch haben wir schliesslich das

Pikrat der Analyse unterworfen. Es bildet sich leicht, wenn man die alkoholische Mutterlauge des salzsauren Azodiphenylblaus mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure fällt. Blaues Pulver, vollkommen unlöslich in Wasser und Aether, nur äusserst spärlich löslich in siedendem Alkohol. Für die Analyse wurde das gefällte Salz sorgfältig mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel

$C_{24}H_{18}N_6O_7 \approx C_{18}H_{15}N_3, C_6H_3(NO_2)_3O$
ausgedrückt.

	Theorie.		Versuch.
C_{24}	288	57.37	57.26
H_{18}	18	3.59	3.93.
N_6	84	16.73	—
O_7	112	22.31.	—
	502	100.00.	

Es ist bereits Eingangs dieser Mittheilung darauf hingewiesen worden, dass dem Azodiphenylblau dieselbe Zusammensetzung zukomme, welche das von den HH. Girard, de Laire und Chappedaud durch Oxydation des reinen Anilins dargestellte Violanilin besitzt:



Sind diese beiden Körper identisch?

Wir hatten die Absicht, diese Frage durch den Versuch zu entscheiden; unsere Untersuchungen haben aber für den Augenblick eine andere Richtung genommen, sodass die Frage eine offene bleiben muss.

Lässt man statt salzsauren Anilins das Chlorhydrat des Toluidins und Naphtylamins auf das Azodiphenyldiamin einwirken, so entstehen, wie dies nicht anders erwartet werden konnte, blaue Farbstoffe von ganz ähnlichen Eigenschaften, wie die des Azodiphenylblaus. Höchst wahrscheinlich enthalten diese Verbindungen beziehungsweise

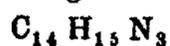


diese Formeln sind indessen durch die Analyse erst noch festzustellen.

Die eben flüchtig angedeuteten Versuche der Farbenbildung waren noch nach einer anderen Richtung hin auszudehnen. Statt Toluidin und Naphtylamin auf Azodiphenyldiamin einwirken zu lassen, konnte man bei dem Versuche von einem Azoditolyldiamin ausgehen und dieses mit Anilin und Naphtylamin behandeln.

Ein Azoditolyldiamin, welches dem Azodiphenyldiamin entspricht, ist bisher nicht erhalten worden. In allen Versuchen des Hrn. Martius, der, wie er uns mittheilt, wiederholt die Darstellung dieser Verbindung versucht hat, ist stets nur der isomere, durch Kochen

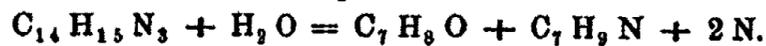
zersetzbare Körper, das Diazoamidotoluol entstanden. Wir sind in unseren Bemühungen, das wahre Analogon des Azodiphenyldiamins zu erhalten, nicht glücklicher gewesen. Wenn man Toluidin auf einer gesättigten Kochsalzlösung zum Schmelzen erhitzt, und alsdann durch die Salzlösung einen raschen Strom von salpetriger Säure leitet, so erstarrt das Toluidin nach einiger Zeit zu einer krystallinischen Masse, welche man durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol leicht reinigen kann. Auf diese Weise werden schön ausgebildete, dunkelcitronengelbe Nadeln erhalten. Die Analyse des im leeren Raume getrockneten Körpers zeigte, dass er in der That die Zusammensetzung



besitzt.

	Theorie.		Versuch.
C_{14}	168	74.67	74.44
H_{15}	15	6.67	6.80
N_3	42	18.67	—
	<hr/> 225.		

Allein beim Kochen mit Salzsäure zerlegte sich diese Substanz unter reichlicher Stickstoffentwicklung in Cressol und Toluidin



Der erhaltene Körper war also Diazoamidotoluol und nicht Azoditolyldiamin, welches letzterer nach wie vor zu entdecken bleibt.

Da wir durch unsere Versuche in den Besitz einer grösseren Menge des Diazokörpers gelangt waren, so haben wir es nicht unterlassen wollen, sein Verhalten zu Monaminen wenigstens einer cursorischen Prüfung zu unterwerfen.

Bei der Einwirkung des Diazoamidotoluols auf salzsaures Anilin, Toluidin und Naphtylamin in alkoholischer Lösung bei 150° werden in der That gleichfalls Farbstoffe erhalten, allein die Nebenprodukte, welche in diesen Processen auftreten, bekunden hinlänglich, dass die Reaction jedenfalls in complexerer Weise verläuft. Es verdient namentlich bemerkt zu werden, dass sich bei der Einwirkung von Anilinsalzen, welche mit dem wahren Azoditolyldiamin zusammentreffend die Bildung von Rosanilin in Aussicht stellten, keine Spur dieses leicht kenntlichen Farbstoffs nachweisen liess. Wir haben die in diesen Reactionen auftretenden Produkte nicht weiter verfolgt.

Correspondenzen.

125. V. v. Richter aus St. Petersburg vom 10./12. Mai.

Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 6./18. April.

Hr. N. Tawildarow hatte aus München einige Mittheilungen, die das Acediamin betreffen, eingesandt. Es ist ihm auf keine Weise gelungen diesen, von Strecker beschriebenen Körper zu erhalten; weder aus Acetamid durch Einwirkung von Salmiak, noch aus Acetonitril durch Einwirkung von Ammoniak oder Jodammonium oder Acetamid und Salzsäure. Nach der Darstellungsweise von Strecker erhielt er nur ein Gemenge von HCl- Diacetamid mit Salmiak; er ist daher geneigt das HCl- Acediamin für ein Gemenge von Diacetamid mit Salmiak zu halten.

Ferner hat Hr. Tawildarow durch Erhitzen von Acetamid mit Aldehyd in zugeschmolzenen Röhren den Körper $\text{CH}^3 \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C}^2 \text{H}^3 \text{O} \\ \text{NH} \cdot \text{C}^2 \text{H}^3 \text{O} \end{matrix}$ erhalten. Derselbe bildet grosse prismatische Krystalle, schmilzt bei 169° und zersetzt sich theilweise beim Destilliren; Säuren scheiden aus ihm Aldehyd aus.

Durch Einwirkung von Methylecyanamid $\text{CH}^3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CN}$ auf Salmiak erhielt Hr. Tawildarow das Methylguanidin vor der Constitution $\text{C} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CH}^3 \\ \text{NH} \\ \text{NH}^2 \end{matrix}$; das Platindoppelsalz desselben krystallisirt in schiefen Rhomben.

Hr. Basarow in Kiew berichtet in einer vorläufigen Mittheilung, dass er durch Erhitzen von Oxamid mit Phosgen auf $170-180^\circ$ und Extrahiren mit kaltem Wasser einen Körper erhalten, der alle Eigenschaften der Parabansäure zeigte.

Hr. Borodulin widerlegte die Angabe von Maumené, dass beim Einwirken von Salpetersäure-Silber auf Rohrzucker ein optisch neutraler Zucker entstehe. Er erhielt dabei stets nur etwas Invertzucker und oxalsaures- und Cyan-Silber.

Hr. Climenko hat durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Pyrotraubensäure den Aether einer Dichlorpropionsäure erhalten. $\text{CH}^3 \cdot \text{CCl}^2 \cdot \text{CO}^2 \cdot \text{C}^2 \text{H}^5$ (siehe diese Ber. III. 465). Beim Erhitzen dieses Aethers mit Wasser auf 130° erhielt er nur Pyrotraubensäure und zugleich den Aether der letztern. Beim Kochen des Aethers der Dichlorpropionsäure mit Kalkmilch dagegen entsteht eine Säure, die sich ihrem Calcium- und Baryumsalz nach als die Carbacetoxylsäure von Wichelhaus charakterisirt.

Hr. A. Perepelkin, von der landwirtschaftlichen Academie in

Moskau, hat ausgedehnte Vegetationsversuche in künstlichem Boden mit Himalaya-Gerste angestellt, um die für die Absorption vortheilhafteste Verbindungsform der Phosphorsäure festzustellen. Er findet, dass das phosphorsaure Kali die reichste Körnerausbeute giebt, darnach folgt das Kalksalz — am schlechtesten dagegen wirkt das phosphorsaure Eisen. Es bestätigen diese Versuche die allgemeinen Annahmen, dass die Absorptionsfähigkeit der Phosphorsäuresalze ihrer Löslichkeit entspricht; sie widersprechen den entgegengesetzten Resultaten von Lewitzky, über welche ich in einer frühern Correspondenz (diese Berichte IV. 935) zu berichten hatte.

Die HHr. Beilstein und Kuhlberg haben versucht von dem bei 41° schmelzenden Chlorphenol (aus festem Chlornitrobenzol) den Uebergang zu der Oxybenzoësäure zu machen. Sie wirkten auf den Aether desselben mit Natrium und Kohlensäure, konnten aber keine Säure erhalten.

Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 4./16. Mai.

Hr. Butlerow theilte mit, dass es ihm endlich gelungen die schon früher angekündigte (s. diese Ber. III. 422.) Trimethyleessigsäure in reichlicherer Menge darzustellen. Spuren des Nitrils erhielt er schon vor zwei Jahren bei der Einwirkung des tertiären Butyljodids $C(C^3H^3)^3J$ auf Cyankalium in alkoholischer und wässriger Lösung; im erstern Fall bildet sich aber hauptsächlich der Aethyläther des Trimethylcarbinols, im letztern wird das Trimethylcarbinol regenerirt. Mit Cyansilber und andern Cyansalzen wurden ebenfalls negative Resultate erhalten. Besser geht die Reaction bei der Einwirkung des Jodids auf trockenes Cyanquecksilber, nach der Gleichung.



In aetherischer Lösung werden nur Spuren des Cyanürs erhalten. Die Reaction ist sehr heftig und verlangt Abkühlung; aber auch so entweicht stets etwas gasförmiges Isobutylene. Das Produkt mit Wasser destillirt gab ein Oel, das mittelst Salzsäure vom Isocyanür befreit wurde. Die Portion des Oels, welche bei 90—120° siedete, enthält hauptsächlich das Nitril; — die höher siedenden Antheile, bis zu 200°, die die grössern Mengen ausmachen, bestehen wahrscheinlich aus polymeren Isobutylenen. Das Nitril siedet bei gegen 103°. Dasselbe wurde mit alkoholischem Kali in einem Digestor zersetzt, das Kaliumsalz mit Alkohol ausgezogen und mit Schwefelsäure destillirt. Das Destillat, zuletzt mit Phosphorsäureanhydrid entwässert, gab die gesuchte Trimethyleessigsäure $C(CH^3)^3 \cdot CO^2H$. Dieselbe erstarrt sofort zu einer glasartigen Masse, welche von Krystallen durchsetzt ist; sie schmilzt bei 34—35° und siedet bei 161°. In Wasser ist sie schwer löslich und zerfliesst selbst bei längerem Stehen nicht. Das Baryumsalz $(C^5H^9O^2)^2Ba + 5H^2O$ krystallisirt in sternförmigen Nadeln

und verliert alles Wasser über Schwefelsäure; es ist in Wasser sehr leicht löslich. Das Silbersalz $C^5 H^9 Ag O^2$ wird durch salpetersaures Silber in weissen Blättchen gefällt. Aus der neutralen wässrigen Lösung krystallisirt es in länglichen Blättchen, aus einer sauren Lösung aber scheidet es sich in kleinen Nadeln aus; dieses Verhalten ist das umgekehrte von dem, welches Erlenmeyer an dem Silbersalz der gewöhnlichen Valeriansäure beobachtet hat.

Ferner theilte Hr. Butlerow einige Beobachtungen über den Aethyläther der Jodessigsäure mit. Derselbe wurde nach Perkin und Duppa aus dem Chloressigsäureäther dargestellt. Er siedet sehr constant bei $178-180^{\circ}$ und besitzt einen äusserst scharfen, die Augen angreifenden Geruch. Mit Natronlauge entfärbt bräunt er sich sehr rasch durch Jodausscheidung. Durch Alkalien wird der Aether in der Kälte nur langsam, beim Kochen aber rasch zersetzt.

Hrn. Flawitzky ist es gelungen aus Amylen nur mittelst Schwefelsäure Amylalkohol darzustellen, während Erlenmeyer diese Angabe von Berthelot bestritten hat (Krit. Zeit. 8. 362). Das Amylen wird durch einen Kohlensäurestrom verflüchtigt in verdünnte Schwefelsäure geleitet, mit Anwendung des Apparates von Butlerow (Ber. III. 422.). Ueber die Hälfte des Amylens wird absorbirt, das übrige condensirt sich zu Diamylen. Die Schwefelsäurelösung mit Wasser destillirt giebt bei $102-104^{\circ}$ siedenden Amylalkohol.

Hr. stud. Shdanow hat die Einwirkung von gebromtem Bromacetyl auf Zinkmethyl untersucht; die Reaction wurde nach dem für die Gewinnung tertiärer Alkohole üblichen Verfahren ausgeführt. Es resultirte ein Alkohol, der bei $110-112^{\circ}$ siedete; die Analyse gab Zahlen, die zwischen den Formeln $C^5 H^{12} O$ und $C^6 H^{14} O$ lagen. Das Chlorür dieses Alkohols siedete bei $86-89^{\circ}$ und entsprach nach einer Chlorbestimmung der Formel $C^5 H^{11} Cl$. Beim Oxydiren des Alkohols mit Chromsäuremischung wurde nur Essigsäure und geringe Mengen Aceton erhalten.

Hr. Butlerow theilte hierzu mit, dass Hr. Anitow auf gleiche Weise, durch Einwirkung von gebromtem Bromacetyl auf Zinkäthyl, einen Decylalkohol $C^{10} H^{22} O$ erhalten, ber bei $155-157^{\circ}$ siedete, und dass, darnach zu schliessen, der von Hr. Shdanow erhaltene Alkohol wahrscheinlich ein Hexylalkohol war. Demnach würde bei dieser Reaction der Eintritt von vier Alkoholradikalen stattfinden.

Hr. stud. Garsinow hat durch Einwirkung von Zinkäthyl auf das tertiäre Butyljodid $C(CH_3)_3 J$ das Trimethyläthylformen $C \begin{matrix} (CH_3)_3 \\ | \\ C_2 H_5 \end{matrix}$ erhalten. Die Reaction ist sehr energisch und erfordert Abkühlung. Der erhaltene Kohlenwasserstoff, durch Brom geleitet und mit Natrium entwässert, siedete bei $43-48^{\circ}$. Die Formel $C_6 H_{14}$ wurde durch die Analyse und eine Dampfdichtebestimmung festgestellt.

Hr. stud. Zalessky hat die Einwirkung von HCl-Säure auf das Isobutylene $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ untersucht. In der Kälte findet keine Reaction statt; aber beim Erhitzen des Butylens mit concentrirter Salzsäure auf 100° wurde das tertiäre Butylchlorid $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ erhalten. Es siedete bei $50-51^\circ$ und gab Trimethylcarbinol. Demnach verhält sich die Salzsäure zum Isobutylene wie die HJ-Säure.

Alle diese Untersuchungen sind in dem Laboratorium des Professors Butlerow ausgeführt.

Hr. Popoff hatte aus Bonn zwei Abhandlungen eingesandt. Die eine bezieht sich auf die Oxydation der Ketone. Das Methylbenzylketon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, durch Einwirkung von Zinkmethyl auf das Chlorür der Phenyllessigsäure erhalten, siedet bei $214-216^\circ$ und verbindet sich mit saurem schwefligsaurem Natron. Es ist identisch mit dem Keton, welches Radziszefsky durch Destillation von Essigsäure mit Phenyllessigsäure erhalten. Beim Oxydiren zerfällt es in Benzoësäure. Das Aethylbenzylketon auf ähnliche Weise erhalten, siedet ohne Zersetzung bei $225-226^\circ$, specif. Gew. 0,998 bei $17,5^\circ$. Es verbindet sich nicht mit saurem schwefligsaurem Natron. Bei der Oxydation giebt es Benzoësäure und Propionsäure.

Die andere Abhandlung umfasst Untersuchungen, die Hr. Popoff in Gemeinschaft mit Hr. Th. Zincke ausgeführt, betreffend die Oxydation der aromatischen Kohlenwasserstoffe. Die interessanten Resultate, welche ein neues Mittel zur Bestimmung der Constitution der Alkoholderivate ergeben, sind unterdessen schon in diesen Berichten veröffentlicht worden.

Die HH. Beilstein und Kuhlberg theilen mit, dass sie durch Nitriren des bei 212° schmelzenden Dinitronaphtalins mittelst Salpeter-Schwefelsäure zwei Trinitronaphtaline erhalten haben. Das eine schmilzt bei 208° und ist wahrscheinlich mit dem Trinitronaphtalin von Laurent (Schmp. 214°) identisch; das andere schmilzt bei 147° .

Hr. G. Schmidt hat aus dem Nitroazobenzol durch Reduction mit Schwefelammonium das Amidoazobenzol erhalten $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$; es erwies sich als identisch mit dem durch Umlagerung des isomeren Diazoamidobenzols entstehenden. Es ist somit der von Kekulé angenommene Uebergang einer Diazoverbindung zur Azoverbindung direct nachgewiesen. Neben dem Amidoazobenzol bildete sich auch Amidohydrazobenzol.

Hr. A. Borodin berichtet über seine Untersuchungen die Condensation des Valerals betreffend. Schon im Jahre 1864 hatte er gezeigt, dass sich bei der Einwirkung von Natrium auf Valeral kein Natrium-Valeral bildet, sondern Valeriansäure, Amylalkohol, ein neuer Alkohol $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}$ und ein Condensationsprodukt $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ entstehen. Weitere Untersuchungen weisen noch die Säure $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$

und das Condensationsprodukt $C_{20}H_{38}O_3$ nach. Alle die früher beschriebenen Körper sind nur die Endprodukte der Natriumeinwirkung. Wenn die Reaction nicht zu Ende geführt wird, so bilden sich andere Zwischenprodukte, aus welchen die Endprodukte entstehen. Die erste Wirkung des Natriums auf Valeral besteht in einer Condensation, wobei sich Wasser ausscheidet und Aetznatron bildet. Die weitere Reaction beruht auf der Wirkung des Natrons und des nascirenden Wasserstoffs. Die Zwischenprodukte sind: 1) Ein neues polymeres Valeral $n(C_5H_{10}O)$; es bildet eine dicke, zähe, ölarartige Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist und sich mit saurem schwefligsaurem Natron nicht verbindet. Bei der Destillation verwandelt es sich in Valeral. In reinem Zustande wird dieser Körper durch Einwirkung von festem Kalihydrat auf Valeral bei 0° erhalten. 2) Ein Condensationsprodukt $C_{20}H_{38}O_3$, eine ölarartige Flüssigkeit, die bei $260-290^\circ$ ohne Zersetzung destillirt, specif. Gew. 0,900—0,8950. Verbindet sich nicht mit saurem schwefligsaurem Natron. Dieser Körper gehört noch zur Amylreihe, da er beim Erhitzen mit Alkalien in Valeriansäure, Amylalkohol und etwas Valeral zerfällt. 3) Das Condensationsprodukt $C_{10}H_{18}O$, welches gleichzeitig von Borodin, Riban und Kekulé entdeckt wurde. Es ist ein Aldehyd, der sich mit saurem schwefligsaurem Natron verbindet, und bildet eine ölarartige Flüssigkeit von starkem aromatischem Geruch, die bei 195° siedet, — specif. Gew. 0,862 bei 0° und 0,848 bei 20° . Bei der Oxydation giebt es eine Säure $C_{10}H_{18}O_2$, die sich als identisch mit der Säure erwies, die Hr. Borodin früher als Isocaprinsäure beschrieben. Durch weitere Zersetzung dieser Produkte erklären sich alle Phasen der Einwirkung des Natriums auf Valeral und die Bildung der früher (1864) beschriebenen Produkte. Das Produkt $C_{20}H_{38}O_3$ entsteht aus dem polymeren Valeral durch Wasserelimination; der Amylalkohol und die Valeriansäure aus dem erstern Produkt durch Einwirkung von Natron; der Alkohol $C_{10}H_{22}O$ entsteht durch H-Addition aus dem Aldehyd $C_{10}H_{18}O$; das hochsiedende Produkt $nC_{10}H_{18}O$ entsteht durch Polymerisirung von $C_{10}H_{18}O$. Durch Einwirkung hoher Temperatur, Alkalien, Chlorzink, Salzsäure etc. auf Valeral entstehen dieselben Produkte.

Ferner berichtete Hr. Borodin, dass er aus dem Oenanthol ganz ähnliche Produkte erhalten. Bei der Einwirkung von festem KHO in der Kälte entstehen zwei polymere Oenanthole, — das eine ist fest und krystallinisch, das andere oelförmig. Beide geben bei der Destillation Oenanthaldehyd und weitere Condensationsprodukte, unter Wasserausscheidung.

Durch Einwirkung von Salzsäure auf gew. Aldehyd hat Hr. Borodin ein Condensationsprodukt erhalten, welches sehr ähnlich ist mit dem von Würtz (diese Ber. V. 326.) beschriebenen. Während aber

der Körper von Würtz bei der Destillation in Wasser und Crotonaldehyd zerfällt, gab das Produkt von Hrn. Borodin hauptsächlich nur gewöhnlichen Aldehyd.

126. A. Henninger, aus Paris den 27. Mai 1872.

Academie, Sitzung vom 13. Mai.

Hr. Arn. Thenard theilte mit, dass Kohlensäure unter dem Einflusse dunkler electrischer Entladungen in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerlegt wird; ein Theil des Sauerstoffs wird ozonisirt. Er führte den Versuch mittelst der früher beschriebenen Röhre von Houzeau (zur Ozonbereitung) aus.

Hr. L. Cailliet hat den Einfluss des Druckes auf das Spectrum des electrischen Funkens in Gasen studirt. Der Funke, der bei gewöhnlichem Drucke sehr wenig leuchtend ist, erlangt mit dem Drucke eine hohe Lichtstärke; bei 40—50 Atmosphären Druck tritt ein Moment ein, wo die Gasschicht der Electricität einen solchen Widerstand entgegensetzt, dass der Funke trotz grosser Nähe der Electroden plötzlich nicht mehr überschlägt. Das Spectrum des Funkens nimmt mit dem Drucke an Glanz zu; die Linien desselben verwischen sich mehr und mehr und bei circa 40 Atmosphären sind dieselben kaum noch zu bemerken, so dass das Spectrum fast continuirlich erscheint.

Die HHrn. Lamy und Scheurer-Kestner theilten in Folge der Abhandlung von Peronne über die Gegenwart von Selen in roher Schwefelsäure der Academie mit, dass sie schon vor Jahren ähnliche Beobachtungen veröffentlicht.

Hr. Jos. Boussingault hat den Kohlenstoff im Meteoreisen bestimmt. Meteoreisen von Caille (*Alpes maritimes*) und von Lenarto ergaben bei der Analyse:

	Caille.	Lenarto.
Eisen	89,63	91,50
Nickel	8,83	8,58
Gebundener Kohlenstoff	0,12	0,00
In Säuren unlösliche und nicht bestimmte Stoffe .	0,42	0,30
	100,00	100,38.

Das Meteoreisen von Lenarto enthält keinen Kohlenstoff, dagegen Spuren Kupfer.

Hr. H. Byasson hat durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chloral bei gewöhnlicher Temperatur einen in Prismen krystallisirenden Körper erhalten, der bei 77° schmilzt und bei 123° siedet. Er stellt für denselben die Formel $C_2 H Cl_3 O, H_2 S$ auf. Derselbe

löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol, Aether und Chloroform; Wasser zersetzt ihn langsam unter Bildung von Schwefelwasserstoff, Salzsäure, Chloralhydrat und wahrscheinlich etwas Tetrachlorkohlenstoff. Die Alkalien spalten diesen Körper in Chloroform, Ameisensaures Kalium und Schwefelkalium. Salpetersäure oxydirt ihn zu Trichloressigsäure und Schwefelsäure.

Der Körper wirkt auf den Organismus, ohne jedoch die Empfindlichkeit bemerkbar zu vermindern; die Temperatur des Körpers sinkt um etwa 1°.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 17. Mai.

Hr. Maumené erinnerte an seine früheren Versuche über Invertzucker, welcher nach ihm drei Substanzen enthält; über ihre Natur macht er keine Angaben. — Trockner Zucker verliert bei langem Erhitzen auf 100° Wasser und bräunt sich nach und nach. Bei 158° liefert er eine kohlenähnliche Masse, welche $C_{12}H_8O_4$ enthält; Maumené nennt dieselbe Caramelin.

Die HHrn. G. Daremberg und A. Mégerand haben den Einfluss des krystallisirten Digitalins (nach dem neuen Verfahren von Nativelle bereitet) auf den menschlichen Organismus studirt. Unter dem Einfluss von $\frac{1}{2}$ Milligr. während 3 Tage und $\frac{1}{2}$ Milligr. während weiterer 3 Tage nahm die ausgeschiedene Harnmenge um 25% zu; der Harnstoff dagegen fiel um 30%. Der Puls hatte sich um 40 Schläge verlangsamt und die Temperatur des Körpers war um 1° gesunken. Am 6. Tage traten Erbrechen ein.

Hr. Friedel besprach den Isomorphismus der Krystalle von salpetersaurem Natrium und Kalkspath, und salpetersaurem Kalium und Arragonit. — Um weitere Beiträge zur Entscheidung der Frage, ob hier wirklicher Isomorphismus vorliegt, beizubringen, hat Hr. Friedel versucht, übersättigte Lösungen von Natrium- und Kaliumnitrat durch Kalkspath resp. Arragonit zum Krystallisiren zu bringen. Im letzteren Falle ergab der Versuch ein entschieden negatives Resultat. Die Versuche mit Natriumnitrat waren weniger entscheidend; man begegnet hier der Schwierigkeit übersättigte Lösungen darzustellen. Dennoch schliesst der Verfasser aus mehreren Versuchen, dass der Kalkspathkrystall keinen Einfluss auf die Krystallisation ausübt.

Hr. Friedel hat ferner beobachtet, dass das salpetersaure Natrium sich auf prismatische Krystalle von Kalkspath ganz unregelmässig absetzt, dass die Krystalle keine Richtung annehmen, welche mit den Axen des Kalkspaths in irgend welchem Verhältniss stehen.

Hr. E. Grimaux machte weitere Mittheilungen über die Derivate des Tetrachlornaphtalins. Der früher erwähnte Glycol $C_{10}H_8Cl_2(OH)_2$ bildet sich sehr leicht, wenn man das Tetrachlorid mit fein vertheil-

tem Bleioxyd und dem 30fachen Gewicht Wasser während einiger Tage am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt.

Mit Chlorbenzoyl giebt es einen Benzoësäureäther $C_{10}H_8Cl_2$ $(OC_7H_5O)_2$, der bei $148-150^\circ$ schmilzt, der Essigsäureäther schmilzt bei 111° .

Erhitzt man Tetrachlornaphtalin mit einer Lösung von salpetersaurem Silber zum Kochen, so wird die Hälfte des Chlors als Chlorsilber eliminirt. Es bilden sich mehrere Substanzen in dieser Reaction, von denen Hr. Grimaux zwei isolirt hat. Beide krystallisiren; die eine schmilzt bei $164-166^\circ$ und die andere bei 193° . Das Studium dieser Körper ist noch nicht vollendet.

Hr. Bouis zeigt der Gesellschaft die von Schönbein entdeckte Reaction der Kupfersalze unter dem gleichzeitigen Einfluss der Blausäure und des Guajacharzes. Er benutzt dieselbe zur Entdeckung des Kupfers in Kirschwasser und ähnlichen alkoholischen Flüssigkeiten.

Academie, Sitzung vom 20. Mai.

Hr. Stan. Meunier theilte Analysen von Serpentin mit; er schliesst daraus, dass das Gestein aus einem Gemenge von Magnesit, Pyroxen, Péridot und wasserhaltiger kieselaurer Magnesia besteht.

127. R. Gerstl, aus London den 1. Juni.

Aus der Chemischen Gesellschaft sind die folgenden Mittheilungen zu melden:

Hr. H. T. Brown: „Ueber Gährung unter verändertem Drucke.“ Der Untersucher fand unter den Produkten der alkoholischen Gährung bei gewöhnlichem Drucke Stickstoff, Wasserstoff, einen Kohlenwasserstoff der Paraffingruppe und zuweilen Stickoxyd. Unter bis auf 400 bis 450^{mm} vermindertem Drucke ist die Menge des Wasserstoffs bei weitem grösser als unter gewöhnlichen Umständen, während Stickstoff in geringerem Verhältnisse auftritt. Letzteres Gas ist übrigens nur dann anzutreffen, wenn die gährende Flüssigkeit irgendwelche Eiweissstoffe enthält; die Gegenwart von Ammoniaksalzen liefert kein gleiches Resultat. Eine weitere Erscheinung bei Gährung unter geringerem Drucke ist die verhältnissmässig grosse Quantität von Essigsäure und Aldehyd, die man vorfindet. Stickoxyd fand sich nur, im Falle die Gährflüssigkeit Nitrat enthielt.

Derselbe: „Ueber die Electrolyse von Zuckerlösungen.“ Unter den gasförmigen Produkten der Zersetzung einer wässerigen Lösung von Glucose durch den electrischen Strom fanden sich neben Wasser- und Sauerstoff noch Kohlensäure und Kohlenoxyd, und die Lösung

enthielt Aldehyd, Essigsäure und ein wenig Ameisensäure. Hieraus glaubt der Verfasser schliessen zu dürfen, dass sich während der Electrolyse ursprünglich Alkohol gebildet hätte.

Hr. Page und Keightley: „Ueber Löslichkeit und specifische Gewichte einiger Kali- und Natronsalze.“ Tabellen über die Löslichkeit von salpetersaurem Kali und Natron, und von Kalium- und Natriumchlorid bei 15.6° C. und über die Dichten der bezüglichen Lösungen.

Hr. Atkinson: „Bemerkungen über die Atomtheorie.“ Es war dies vornehmlich als ein Angriff auf die vor Kurzem durch Dr. Wright gegen die atomistische Hypothese vorgebrachte Ansicht*) gemeint.

Hr. C. O'Sullivan: „Ueber Stärke-Transformations-Produkte.“ Die Experimente von Musculus, Payen und Schwarzer, über die Umwandlungsprodukte von Stärkemehl unter dem Einflusse von Säuren und von Malzauszug, wurden in den zahlreichen und sehr sorgfältig ausgeführten Versuchen des Verfassers nur zum Theil richtig befunden. Interessant ist die Beobachtung, dass das Endprodukt der Einwirkung von Malz auf Stärke, Maltose, ein mit Lactose isomerer Zucker ist, welcher ein Drittel weniger Kupferoxyd reducirt als eine entsprechende Menge von Dextrose, und der durch fortgesetzte Behandlung mit Säuren in Dextrose übergeführt wird.

In der *Society of Arts* hielt General Scott kürzlich einen Vortrag über Behandlung und Verwerthung von Cloakenstoffen. Er schlägt vor, die festen Theile des aus den Canälen stammenden Schlammes durch ein fein gepulvertes Gemenge von Kalk und Thonerde in geeigneten Bassins niederzuschlagen, den Niederschlag zu sammeln und zu Cement zu brennen, nicht, wie bisher üblich, als Düngmaterial zu benutzen. Dies öffnet mit einem Male eine neue Richtung, in welchem die mit jedem Tage dringender werdende Frage der Verwerthung, bezüglich Fortschaffung des Cloakeninhaltes grosser Städte, gelöst werden könnte.

Dr. Bischof in Glasgow beschäftigt sich ebenfalls mit diesem Gegenstande. In einem unlängst erschienenen Artikel befürwortet er das sogenannte „ABC-Präcipitationsverfahren.“ Die Vor- und Nachteile dieses Verfahrens sind schon vor längerer Zeit in diesen Blättern kurzgefasst erwähnt worden**). Hervorzuheben ist aus Dr. Bischof's Bericht der Vorschlag, die von festen Partikeln getrennte Cloakenflüssigkeit durch schwammiges Eisen, wie solches bei der Verarbeitung von gewissen Kupferpyriten gewonnen wird, zu filtriren.

Die folgenden Notizen entnehme ich den *Chemical News*:

„Ueber Ozon“, von C. T. Kingzett. Houzeau fand, dass der

*) Diese Berichte V, 118.

***) Diese Berichte III, 917.

durch Behandlung von Baryumhyperoxyd mit Schwefelsäure freierwerdende Sauerstoff Jod aus Jodkalium abscheidet. Hr. K. findet nun, dass Sauerstoff aus vielen anderen Quellen erhalten, wie durch Erhitzen von Quecksilberoxyd, Behandeln von Kaliumbichromat mit Schwefelsäure, Erhitzen von Manganhyperoxyd, eine gleiche Reaction auszuüben vermag. Der letztere Fall bietet ein besonderes Interesse durch den Umstand, dass man das Oxyd bis zur Rothgluth erhitzen kann, ohne dem dabei entbundenen Sauerstoffe die erwähnte, dem Ozon analoge Reactionsfähigkeit zu nehmen, während Ozon bekanntlich schon bei 300° C. die Eigenschaft, Jodkalium zu zerlegen, verliert.

„Ueber ein Trinatriumphosphat“ von Dr. Thorpe und „Ein Mineral von Sicilien“ von Demselben. Ersteres bildet sich im Gange der Sodafabrication und ist eigenthümlich durch den Umstand, dass es vanadinsaures Natron und Fluornatrium enthält. Untersucher legt der Verbindung die Formel $2\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{NaFl} + 19\text{H}_2\text{O}$ bei. Ein ähnliches Salz ist von Prof. Rammelsberg analysirt worden, hat aber die Formel $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ erhalten.

„Ueber Nataloïn“, von Dr. Tilden. Diese aus Natal- Aloë stammende Substanz wurde zuerst von Flückiger untersucht. Hr. T. fand, dass sie sich von Aloïn und Barbaloïn unter anderem dadurch unterscheidet, dass sie mit Salpetersäure nicht Chrysaminsäure, sondern Pikrin- neben Oxalsäure liefert. Versuche, Chlor-, Brom- und Nitrosubstitutionskörper aus Nataloïn darzustellen, blieben bisher ohne Erfolg. Mit Chloracetyl behandelt, erhält man eine in mikroskopisch kleinen rhombischen Tafeln und Oktaëdern krystallisirende Verbindung, deren Analyse zur Formel $\text{C}_{37}\text{H}_{40}\text{O}_{17}$ führt. Dies ist die Formel für Nataloïn, worin 6 Wasserstoffe durch 6 Acetylene ersetzt sind, $\text{C}_{25}\text{H}_{22}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_6\text{O}_{11}$. Mit Aetzkali geschmolzen, giebt Nataloïn Paraoxybenzoësäure und β Orcin; bekanntlich erhielt Hlasiwetz bei ähnlicher Behandlung von Socotrin Paraoxybenzoësäure und α Orcin.

„Ueber Darstellung von Chrysaminsäure“, von Demselben. Das Aloïn der Barbados-Aloë scheint eine ergiebiger Quelle für die Gewinnung der Chrysaminsäure zu sein, als die anderen Aloëarten. Der Untersucher verfährt in folgender Weise: Eine braune, aber nicht zu dunkle Sorte Barbados-Aloë wird mit dem sieben bis achtfachen Gewichte kochenden Wassers, dem ein klein wenig Salzsäure zugesetzt worden, geschüttelt. Die Flüssigkeit wird etwa 24 Stunden stehen gelassen, dann decantirt und bis auf Syrupconsistenz verdampft. Dieser Syrup, ein oder zwei Tage stehen gelassen, scheidet eine körnige Masse von Krystallen aus, die durch Pressen von der dunkel-farbigem Mutterflüssigkeit getrennt werden. Man erhält so etwa 20 bis 25 pCt. gelber Krystalle, für die Dr. T. den Namen Barbaloïn

vorschlägt, zur Unterscheidung von Flückiger's Nataloïn. Getrocknet, gepulvert, in ungefähr die sechsfache Menge rauchender Salpetersäure eingetragen, der man später Wasser zusetzt, liefert Barbaloïn hellgelbe Krystalle. Man trennt die beiden Säuren durch Behandeln mit essigsaurem Kali u. s. w.

„Elimination von Phosphor aus Roheisen.“ Es ist dies eine Notiz mit statistischen Angaben über Raffinationsversuche von Roheisen, nach einem von Hinderson patentirten Verfahren. Ich führe ein Beispiel an: 360 Pfd. Roheisen wurden geschmolzen mit 100 Pfd. Ilmenit, 10 Pfd. Mangan und 42 Pfd. Fluorcalcium. Das Rohmaterial enthielt 1,14 pCt. Phosphor; ein Muster des daraus gewonnenen Guss Eisens hatte nur 0,12 pCt., und aus diesem dargestelltes Schmiedeeisen 0,07 pCt. Phosphor. In der Schlacke fand sich bloss 0,52 pCt., somit musste wohl der übrige Theil sich verflüchtigt haben. Aus der genauen Analyse der Schlacke ergibt sich ferner, dass auch Calcium und Mangan zu einem grossen Theile verflüchtigt worden. Die resultirten Eisensorten sollen in Bezug auf Zähigkeit, Schmiedbarkeit u. s. w. höhere Proben bestanden haben als die nach üblicher Weise raffinirten Rohstoffe.

128. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

2599. W. R. Lake London. (Für E. H. Potter, New York.)

„Leuchtgas-Fabrikation.“

Datirt 2. October 1871.

Die unmittelbar aus dem, in horizontalen Retorten erhitzten, Rohmaterialen kommenden Gase werden durch vertikale, mit weiss-glühenden Ziegelstücken gefüllte, Retorten geleitet, ehe sie den verschiedenen Reinigungsprozessen etc. unterworfen werden.

2609. T. Ball, Nottingham. „Behandlung der Gaswässer.“

Datirt 5. October 1871.

Die ammoniakhaltigen Flüssigkeiten werden mit Coak, benutzter Gärberlohe, gut getrocknetem Lehm, oder sonst einem absorbirendem Materiale, und mit verdünnter Schwefelsäure vermengt.

2617. C. W. Granville, London. „Papierbrei.“

Datirt 4. October 1871.

Das zu verwandelnde Rohmaterial, Holzfaser, wird in sehr dünne Späne geschnitten, etwa 6 Wochen lang in heissem Wasser erweichen gelassen, und dann mittelst Chlors gebleicht.

2623. E. E. de Lobstein, Paris. „Metallüberzüge.“

Datirt 4. October 1871.

Die metallischen Ueberzüge werden electrolytisch niedergeschlagen, die die Metalloxyde (oder Salze) enthaltenden Lösungen werden während der Operation erwärmt.

Das Ueberziehen wird mittelst Electrolyse bewerkstelligt. Die Bäder sind minder concentrirt als die üblichen. Als alkalische Flüssigkeit wird nur Aetznatron angewandt; als saure aber irgend eine passende Säure.

2625. F. Candy, New Barnet, Engl. „Pflastermaterial.“

Datirt 4. October 1871.

Bituminöse Stoffe mit Eisenoxyd und Kaolinabfällen von Porzellanfabriken vermengt.

2631. A. M. Clark, London. (Für J. M. O. Tamin, Paris.)

„Nahrungsstoffe.“

Datirt 4. October 1871.

Phosphor oder Schwefel oder beide Substanzen enthaltende Körper, wie Vogeleier, Fischrogen, Ochsen- oder Schafhirn, Bohnen, Erbsen u. s. w. werden extrahirt und die Extrakte gewöhnlichen Speisen beigemischt.

2642. H. Sprengel, London. „Explosivkörper.“

Datirt 5. October 1871.

Im Wesentlichen gleichen Inhaltes mit Pat. Specif. 921/1871. *)

2655. A. H. Still und D. Lane, Cork, Irl. „Leuchtgas.“

Datirt 6. October 1871.

Der in gewöhnlicher Weise zu destillirenden Kohle wird ein Gemenge von Theer und einigen vegetabilischen Stoffen zugesetzt.

2659. J. Burrow, Hampton. „Behandlung von Cloakenstoffen.“

Datirt 7. October 1871.

Die in Kufen oder Bassins gesammelte Flüssigkeit wird, um die festen Theile niederzuschlagen, mit schwefelsaurem Eisenoxydul und Gyps behandelt.

2660. H. Y. D. Scott, Ealing, Engl. „Benutzung des zur Gasreinigung verwendeten Kalks.“

Datirt 7. October 1871.

Der Kalk wird gebrannt, wodurch Kohlensäure ausgetrieben und die Schwefelverbindungen oxydirt werden. Das resultirende Material besteht hauptsächlich aus Aetzkalk und schwefelsaurem Kalk, welche man vermöge ihrer verschiedenen spec. Gewichte leicht von einander trennen kann.

2667. H. Deacon, Warrington. „Darstellung von schwefelsauren Alkalien und von Chlor.“

Datirt 9. October 1871.

Ueber die hoherhitzen Chloride der fixen Alkalien leitet man ein Gemenge von Schwefligsäure, Luft (oder Sauerstoff) und Wasserdampf. Die nach der Einwirkung entweichenden, Salzsäure enthaltenden, Gase führt man über erhitzte Ziegelstücke, die vorher mit Kupfervitriollösung getränkt worden. Durch dies letztere Verfahren zerlegt sich die Salzsäure in Wasserdampf und Chlor. Die zwei Operationen, das Ueberführen der Chloride in Sulfate, und das Freisetzen des Chlors,

*) Diese Berichte, IV. 936.

können getrennt von einander, oder auch vereint, ausgeführt werden. Im letztern Falle vertheilt man die Chloride und die glühenden Ziegelstückchen in abwechselnden, über einander liegenden, Schichten.

2676. T. J. Smith, London. (Für A. Müller, Hard, Schweiz.)
„Ueberziehen mit Seide.“
Datirt 9. October 1871.

Seide wird in Salzsäure, oder sonst einem geeigneten Mittel gelöst, und in diese Lösung taucht man die zu überziehende Wolle, welche nach dieser Behandlung weit besser Anilinfarben aufzunehmen im Stande ist.

2696. R. Millbrun und T. Browning, London. „Behandlung
von Cloakenstoffen.“
Datirt 11. October 1871.

Die Specialität besteht im Trocknen des, von der Cloakenflüssigkeit abgesonderten, festen Theiles in Retorten unter fortwährendem Umrühren.

2698. W. E. Gedge, London. (Für N. Quilaverth, Paris.)
„Preservation thierischer und pflanzlicher Stoffe.“
Datirt 11. October 1871.

Die zu präparirenden Substanzen werden in verdünnter Salzsäure aufweichen gelassen und dann getrocknet.

2700. A. M. Clark, London. (Für W. W. Wickes, New York.)
„Eisen- und Stahlfabrikation.“
Datirt 11. October 1871.

Dem Rohmaterial wird ein aus etwa 88 Theilen Kieselsäure, 40 Theilen Magneteisenstein und 10 Theilen Eisenoxyd bestehendes Gemenge zugesetzt. Für Schmiedeeisen und Stahl nimmt man ungefähr 20 Pfunde dieser Composition auf je 1 Tonne Roheisens, und für Gusseisen etwa 160 Pfunde auf die Tonne. Die resultirenden Materialien sollen sich durch vermehrte Hämmerbarkeit, grössere Homogenität und bedeutende Härte auszeichnen.

2715. E. Watteen, Middlesbro' on Tees, Engl. (Für de Terré und
de Mercader, Lüttich, Belgien.) „Explosivkörper.“
Datirt 13. October 1871.

Es sind dies die unter dem Namen „Pyrolith“ bekannten Verbindungen und enthalten Sägestaub oder sonst eine kohlenstoffreiche Substanz, Salpeter (Kali- und Natron-), Schwefelpulver und Kohlenstaub in den folgenden Verhältnissen: zum Sprengen harter Gesteine, 12.5 Theile Sägestaub, 67.5 Theile Kalisalpeter und 20 Theile Schwefel; zum Sprengen minder harter Formationen, wie Dolomit, Kalkstein, Kohlenlager, werden 11 Theile Sägemehl, 51.5 Kali-, 16 Natronsalpeter, 1.5 Theile Kohlenstaub und 20 Theile sublimirten Schwefels empfohlen.

2717. J. Lodge, Whitecroft bei Lydney, Engl. „Künstliches
Feuermaterial.“
Datirt 13. October 1871.

Mischung von Kohlenstaub, Theer, Mehlkleister und zuweilen auch einigen alkalischen Salzen.

2724. R. Tiernau, Liverpool. „Behandlung von Tabak.“

Datirt 14. October 1871.

Dem Wasser, welches zum Befeuchten der Tabakblätter dient, wird 1 bis 5 pCt. Glycerin zugesetzt.

2735. A. C. und A. Duncan, Manchester. „Färben mit Krapp.“

Datirt 14. October 1871.

Die Farbefüßigkeit wird, während die Gewebe durch dieselbe durchgezogen werden, vom Anfange an auf den höchsten der üblichen Temperaturgrade erhitzt, anstatt, wie gebräuchlich, das Erwärmen allmählig zu steigern.

2740. C. D. Abel, London. (Für Z. S. Durfee, New-York.)

„Eisen und Stahlfabrikation.“

Datirt 16. October 1871.

Besteht im Zusetzen gewisser verbessernder Mischungen zum Rohmateriale. Das Neue des Verfahrens liegt im mechanischen Theile; die Raffinationscomposition und das Rohmaterial werden gesondert von einander geschmolzen und dann in zwei convergirenden Strahlen zusammenfließen gelassen.

2745. R. Pinkney, London. „Darstellung von Anilinfarben.“

Datirt 16. October 1871.

Der Erfinder wendet statt der Kupfer-, Antimon-, oder Eisensalze, Vanadin- und Uransalze, oder ein Gemenge Beider an. Je nach den Zwecken, zu denen die Farben zu verwenden sind, werden verschiedene Modificationen in Menge, Zeitfolge der Anwendung u. s. w. obiger zwei Salze eingeführt.

Nächste Sitzung: Montag, 10. Juni.

Berichtigung.

In No. 6.

Seite 274, Zeile 15 lies: „Wasserbade“ statt: Sandbade.

Sitzung vom 10. Juni 1872.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden zu auswärtigen Mitgliedern der Gesellschaft gewählt

die Herren:

Angus Smith, F. R. S. Manchester,
Preuss, Fabrikbesitzer, Hannover.

Ein Brief des Hrn. Dr. H. Baumhauer in Frankenberg (Sachsen), durch welchen bei dem Vortrage beantragt wird, dass in Zukunft den „Berichten“ das Inhalts-Verzeichniss der gleichzeitig erscheinenden Deutschen Chemischen Zeitschriften beigefügt werde, wird von dem Präsidenten mit dem Bemerkten verlesen, dass dieser Antrag mit den Absichten des Vorstandes betreffs Erweiterung der „Berichte“ in vollkommener Uebereinstimmung sei; bestimmte Vorlagen würden im Laufe dieses Jahres gemacht werden.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

- 1) Jahrbuch der K. K. geologischen Reichsanstalt in Wien (Januar, Februar, März 1872).
 - 2) Verhandlungen der K. K. geologischen Reichsanstalt. No. 1—6; 1872.
 - 3) Jahresbericht der Lese- und Redehalle der deutschen Studenten in Prag.
 - 4) *The school laboratory of physical science by Prof. G. Hinrichs. Vol. II, No. 1.*
 - 5) *Biographical sketch of Wilhelm von Haidinger by G. Hinrichs.*
-

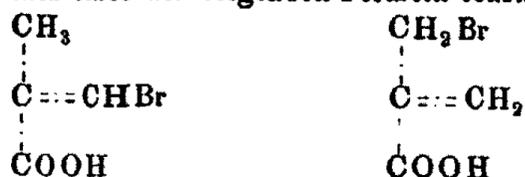
Mittheilungen.

129. Fr. Geromont: Isobuttersäure aus Citrabrombrenzweinsäure.

(Verlesen in der Sitzung vom 13. Mai von Hrn. Liebermann; durch Irrthum verzögert.)

Kekulé fand bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über organische Säuren, dass die aus Citrabrombrenzweinsäure entstehende Monobromcrotonsäure bei der Behandlung mit Natriumamalgam und Wasser eine Säure von der Zusammensetzung der Buttersäure liefert.

Es war aus verschiedenen Gründen von grossem Interesse, die relative Constitution dieser Buttersäure aufzuklären. Nach Form, Zusammensetzung und Löslichkeit des Kalksalzes und des Silbersalzes ist dieselbe nicht Normalbuttersäure, sondern Isobuttersäure. — Es geht daraus hervor, dass die Monobromcrotonsäure aus Citrabrombrenzweinsäure nach einer der folgenden Formeln constituirt sein muss:



Diese Thatsache bietet vielleicht einen Anhaltspunkt für die Beurteilung der Constitution der Citronensäure selbst und der aus ihr entstehenden Pyrosäuren. Ich hoffe sogar durch weitere Versuche näheren Aufschluss über die chemischen Vorgänge zu gewinnen, welche der Isomerisirung dieser Pyrosäuren zu Grunde liegen.

Erlenmeyer's Laboratorium in München, den 11. Mai 1872.

130. C. Rammelsberg: Ueber die unterphosphorigsauren Salze. (Vorgetragen vom Verfasser.)

Die unterphosphorige Säure wurde bekanntlich im Jahre 1816 von Dulong entdeckt, ihre Salze aber sind erst bei Gelegenheit der wichtigen Arbeiten über das Phosphorwasserstoffgas bekannt geworden, welche H. Rose im Jahre 1827 unternahm, und wodurch die Irrthümer Dulong's und H. Davy's hinsichtlich der Zusammensetzung der Säure berichtigt wurden. H. Rose zeigte, dass die unterphosphorigsauren Salze, welche im Gegensatz zu den phosphorigsauren sich durch ihre Löslichkeit auszeichnen, eine gewisse Menge Wasser in chemischer Verbindung enthalten, gerade so, wie dies bei den phosphorigsauren der Fall ist; er bewies ferner, dass diese Salze

bei ihrer Oxydation mittelst Salpetersäure sich in saure phosphorsaure Salze verwandeln, d. h. in die jetzt als Metaphosphate bezeichnete Modification, und er stellte auf diese Weise das Atomverhältniss des Phosphors und des Metalls in einer gewissen Anzahl unterphosphorigsaurer Salze fest. Im Jahre 1842 hat Würtz eine Reihe von Versuchen bekannt gemacht, die direkte Bestimmung des chemisch gebundenen Wassers und des Metalls in diesen Salzen betreffend, wodurch H. Rose's Angaben bestätigt wurden, und auch die bei dem Kalksalze anscheinend vorhandene Anomalie verschwand. Es haben sich dann zwischen beiden Chemikern Discussionen über die Constitution der Säure selbst entsponnen, in deren Verlauf die interessante Wasserstoffverbindung des Kupfers von Würtz beschrieben wurde.

Ein Punkt in der Geschichte der unterphosphorigsauren Salze, und zwar ein sehr wichtiger, schien mir länger einer erneuerten Untersuchung werth, nämlich ihr Verhalten in höherer Temperatur, denn obgleich der berühmte Chemiker, dem wir die meisten Details in diesem Gebiete verdanken, seine Arbeiten gerade in dieser Richtung vorzüglich ausgedehnt hat, so ist es doch begreiflich, dass erst durch die Kenntniss der Pyro- und Metaphosphorsäure und ihrer Salze das Verhalten der unterphosphorigsauren sein Verständniss erhält, und diese Kenntniss mangelte vor 40 Jahren ganz und gar. Auch Würtz hat sich dieser Aufgabe nicht unterzogen, denn das aus der Formel der Säure ganz willkürlich abgeleitete Zersetzungsschema der Salze wurde schon von H. Rose als völlig falsch bezeichnet. Meine Arbeit ist zur Lösung dieser Frage bestimmt, und ihre Resultate erledigen dieselbe, wie ich glaube, in definitiver Art.

Nach H. Rose zersetzen sich die unterphosphorigsauren Salze beim Erhitzen vollständig; sie verwandeln sich in phosphorsaure Salze und es entwickelt sich Phosphorwasserstoff und Wasser. Das phosphorsaure Salz ist ein solches, welches wir heute als ein Pyrophosphat bezeichnen. H. Rose nahm an, dass die Hälfte des Phosphors hierbei in Verbindung mit Wasserstoff entweiche, und da er bemerkt hatte, dass auch freier Wasserstoff auftrate, und Phosphor sich abscheide, so schrieb er beide auf Rechnung von durch die Hitze zersetztem Phosphorwasserstoff. Indessen war der ganze Vorgang eigentlich nur beim Baryt-, Strontian-, und Kalksalz näher untersucht; die Alkalisalze hatte Niemand in ihrem Verhalten geprüft, und das unterphosphorigsaure Nickel und Kobalt hatten dunkelgefärbte, in Säuren kaum lösliche Rückstände beim Glühen gegeben, deren Zusammensetzung von H. Rose so gedeutet wurde, dass wir sie jetzt als Pyro- und Metaphosphat bezeichnen müssten. Wir werden sogleich sehen, dass alle diese Angaben einer wesentlichen Berichtigung bedürfen,

und wollen nur daran erinnern, dass die Zusammensetzung der unterphosphorigsauren Salze durch die beiden Formeln



ausgedrückt wird.

Von den bisher schon bekannten Salzen habe ich die von Na, Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Mn, Ni, Co, Cd, Pb untersucht, und ihnen diejenigen von Li, Tl, Ce und U hinzugefügt.

Für die Lehre von der Isomorphie giebt die ganze Salzreihe wenig Ausbeute. Das Thalliumsalz krystallisirt wasserfrei zweigliedrig, das Lithionsalz mit 1 Mol. Wasser zwei- und eingliedrig; das Barytsalz mit 1 Mol. Wasser und das wasserfreie Kalksalz gehören demselben System an. Die Salze von Mg, Zn, Ni, Co, welche 6 Mol. Wasser enthalten, bilden ausgezeichnete reguläre Krystalle. Die Krystalle der übrigen gestatten keine Messungen, theils weil sie sehr zerfliesslich oder äusserst klein sind.

Die Salze von Tl, Ca, Cd und Pb sind frei von Krystallwasser; alle übrigen verlieren ihren Wassergehalt vollständig und ohne Zersetzung zwischen 100 und 200°, nur die Salze von Ni und Co vertragen keine höhere Temperatur als 130—140°, ohne sich zu zersetzen.

Nach meinen Untersuchungen ist das Resultat der Zersetzung in der Hitze in keinem einzigen Falle das von H. Rose angenommene, d. h. die ausschliessliche Bildung von Pyrophosphat, sondern es sind im Allgemeinen zwei Fälle zu unterscheiden:

1) Die Zersetzung erfolgt so, dass ein Gemenge von Pyro- und Metaphosphat zurückbleibt. Dieses Gemenge löst sich in Säuren stets leicht auf, wobei in der Regel ein wenig freier Phosphor von rother Farbe zurückbleibt. Das Verhältniss beider Phosphate ist nicht immer dasselbe: bei den Alkalisalzen, d. h. denen von Na, Tl und Li, besteht der Glührückstand aus je einem Mol. $R^4 P^2 O^7$ und $R P O^3$; er enthält, wie das unterphosphorigsaure Salz selbst, aus dem er entsteht, auf 1 At. Metall 2 At. Sauerstoff; es wird daher bei der Zersetzung kein Wasser frei. Die Salze von Mg, Zn und Mn liefern einen Rückstand, bestehend aus 2 Mol. Pyrophosphat und 1 Mol. Metaphosphat; bei den Salzen von Sr, Ca, Ce und Cd ist dieses Verhältniss = 3 : 1, beim Bleisalz = 4 : 1 und beim Barytsalz = 6 : 1. Das Barytsalz ist also unter allen dasjenige, dessen Zersetzungsprodukt sich in der Zusammensetzung einem reinen Pyrophosphat am meisten nähert; H. Rose hatte es als ein solches betrachtet, und ich selbst habe im Beginn meiner Versuche diese Ansicht getheilt, bis die Bestimmung von Ba und P in der Substanz, verglichen mit ihrer Menge, den strengen Beweis lieferte, dass jene beiden Elemente nicht zu gleichen Atomen, sondern in dem Verhält-

niss von 13:14 vorhanden sind. Eine so geringe Differenz musste vor 40 Jahren dem Begründer der analytischen Chemie verborgen bleiben, weil damals die Phosphorbestimmung sehr viel unvollkommener war, und meistens direkt gar nicht erfolgte. Bei den übrigen Salzen tritt die Abweichung von der Zusammensetzung eines Pyrophosphats bei der Analyse der Glührückstände weit entschiedener hervor, aber diese Salze sind von H. Rose nicht oder nur unvollständig untersucht worden.

2) Die unterphosphorigsauren Salze von Nickel und Kobalt hinterlassen beim Glühen ein Gemenge von Metaphosphat und Phosphormetall. Das letztere ertheilt dem Rückstand die schwarze Farbe, und ist die Ursache, dass er sich in Chlorwasserstoffsäure fast gar nicht auflöst. Diese Bildung von Phosphormetall hat zur Folge, dass die Masse bei der Oxydation durch Salpetersäure ihr Gewicht um ein Entsprechendes vermehrt, und es ist sonderbar, dass H. Rose diesen Umstand übersehen hat, der ihn sofort auf die wahre Natur der Substanz geleitet haben würde.

Nun giebt es noch zwei Salze, welche hinsichtlich ihres Verhaltens in der Hitze für sich dastehen, das Ammoniumsalz und das Uransalz. Das erstere zersetzt sich so, dass ein Gemisch von 1 Molekül Pyrophosphorsäure und von 2 Mol. Metaphosphorsäure zurückbleibt. Das unterphosphorigsaure Uranoxyd, ein gelbes schwerlösliches Salz, 1 Mol. Krystallwasser enthaltend, ist gleich den übrigen Salzen des Uranoxyds, eine Verbindung, in welcher das sauerstoffhaltige und zweiwerthige Radikal Uranyl U^2O^2 an Stelle von \ddot{R} steht. Seine Formel $H^4(U^2O^2)P^2O^4$ zeigt, dass $U:P:O = 1:1:3$ sind, während sonst $\ddot{R}:P:O = 1:2:4$ ist, und dass ferner in ihm $H:O = 2:3$, in allen anderen unterphosphorigsauren Salzen aber $= 1:1$ sind. Dieser Umstand bedingt ein ganz eigenthümliches Verhalten in der Hitze. Das Uranylsalz verwandelt sich in ein Uransalz (phosphorsaures Uranoxydul) und dieser Uebergang erfolgt unter einer Feuererscheinung und mit explosionsartiger Heftigkeit, wobei ein Theil des Produkts aus dem Apparat herausgeschleudert wird. Es entwickelt sich weder Phosphor noch Phosphorwasserstoff, es wird ausschliesslich Wasserstoff frei; das Produkt enthält $U:P:O$, wie das Salz selbst, in dem Verhältniss von 1:1:3 At., sieht graugrün aus, und zeigt durch sein Verhalten zu Salpetersäure, dass es ein Gemenge von 3 Mol. Pyrophosphat, 1 Mol. Metaphosphat und 1 Mol. Phosphoret (U^2P) ist. Das Uransalz bildet also, hinsichtlich seiner Zersetzung in der Hitze, gleichsam ein Mittelglied zwischen der grossen Mehrzahl der übrigen Salze und denen des Nickels und Kobalts.

Die von mir erhaltenen Resultate berichtigen demnach die älteren Angaben wesentlich, indem sie beweisen, dass bei der Zersetzung

eines unterphosphorigsauren Salzes niemals reines Pyrophosphat gebildet wird, sondern dass gleichzeitig, wenn man vom Nickel- und Kobaltsalz absieht, welche überhaupt gar kein Pyrophosphat geben, eine gewisse Menge Metaphosphat entsteht. Es ist dabei zu bemerken, dass H. Rose allerdings den Glührückstand des Kadmiums Salzes, in welchem er jedoch bloß das Metall, nicht den Phosphor bestimmte, so zusammengesetzt glaubte, dass man ihn heute ein Gemenge von je 1 Mol. beider Phosphate nennen würde. Indessen hat H. Rose übersehen, dass eine solche Zusammensetzung gar nicht möglich ist, weil sie 3 Cd: 13 O voraussetzt, während in dem Salze doch nur Cd: 4 O enthalten sind.

Da die Mehrzahl der unterphosphorigsauren Salze sich zwar im Allgemeinen in gleicher Art zersetzt, die relativen Mengen der beiden Phosphate jedoch nicht bei allen die nämlichen sind, so wechselt auch das Verhältniss des Phosphors im Rückstande zu dem gasförmig entweichenden, und zwar ist dies Verhältniss das

- von 5:1 bei Ni und Co,
- 3:2 - Na, Tl, Mg, Zn, Mn,
- 4:3 - Sr, Ca, Ce, Cd,
- 5:4 - Li, Pb,
- 7:6 - Ba,

niemals aber von 1:1, wie es so lange Zeit angenommen worden ist.

Sehr eigenthümlich verhält sich der Wasserstoff der unterphosphorigsauren Salze bei ihrer Zersetzung. Die von Na (K), Tl, Mg, Zn und Mn geben ebenso wenig wie die des Ni, Co und U hierbei Wasser. Der Wasserstoff jener Salze entwickelt sich zu $\frac{2}{3}$ frei, zu $\frac{1}{3}$ an Phosphor gebunden. Alle übrigen Salze jedoch liefern neben Wasserstoff und Phosphorwasserstoff kleine Mengen Wasser, dessen Wasserstoff $\frac{1}{4} - \frac{1}{5} - \frac{2}{3}$ des ganzen Gehalts ausmacht.

Ob das Gasgemenge selbstentzündlich ist oder nicht, scheint von geringfügigen Aenderungen der Umstände abhängig zu sein, und dasselbe Salz hat öfter bei wiederholten Versuchen in dieser Hinsicht ein entgegengesetztes Verhalten gezeigt. Es ist mithin kein Werth hierauf zu legen.

Die vielfachen Beziehungen zwischen der unterphosphorigen und der phosphorigen Säure fordern zu einem Vergleich ihrer Salze bezüglich ihres Verhaltens in der Hitze auf. Nach dem, was ich früher über die phosphorigsauren Salze bekannt gemacht habe*), wissen wir, dass sie entweder reine Pyrophosphate hinterlassen (wenn $\ddot{R} : H = 1 : 2$) oder ein Gemenge derselben mit Phosphormetall (wenn $\ddot{R} : H = 1 : 1$,

*) Poggend. Ann. Bd. 130 u. 131.

wie bei Pb, Co, Zn, Mn). Das Wesentliche ist, dass sie keinen Antheil von Phosphor verlieren, sondern nur Wasserstoffgas entwickeln. Ihre Zersetzungsprodukte bewahren das ursprüngliche Atomverhältniss $\ddot{R} : P = 1 : 1$. Ihr Sauerstoff tritt bei der Umwandlung in das Phosphat vollständig ein, kein Theil Wasser wird frei; in dem Glühprodukt stehen $\ddot{R} : O$ in dem ursprünglichen Verhältniss (1 : 3 oder 1 : 3,5). Somit stellt sich das unterphosphorigsaure Uranoxyd, welches gleichfalls weder Phosphor abgibt, noch Wasser liefert, gleichfalls den phosphorigsauren Salzen an die Seite.

131. H. Landolt: Ueber die einfachste Art der Bestimmung des Molekulargewichts aus dem Dampfolum.

(Eingegangen am 7. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Da die Molekulargewichte flüchtiger Körper die Gewichte gleicher Volume Dampf ausdrücken, so wird, wenn man eine Anzahl solcher Substanzen in dem Verhältniss der Mol.-Gewichte abwägt, sie in gleich weite und lange mit Quecksilber gefüllte Gasmessröhren bringt und die letzteren zusammen auf dieselbe Temperatur erhitzt, in allen sich der nämliche Quecksilberstand einstellen. Würde eine der Substanzen aber mit dem halben oder doppelten Mol.-Gewicht abgewogen, so muss sich sofort eine starke Abweichung in dem betreffenden Dampfolum zeigen.

Dieser Versuch lässt sich als Bestimmungsmethode des Molekulargewichts benutzen, welche viel einfacher ist, als die bisher gebräuchlichen Verfahrungsweisen, die alle darauf ausgehen, die eigentliche Dampfdichte zu ermitteln, eine Zahl, die sonst in der Chemie keine weitere Anwendung findet. Man hat bloss zwei Röhren von gleicher Weite und Länge nöthig, von welchen die eine mit einer Substanz von bekanntem Mol.-Gewicht, z. B. 18 M.-Gr. Wasser oder besser 119,5 M.-Gr. Chloroform beschickt wird, die andere mit der zu prüfenden Verbindung, abgewogen nach ihrem vermutheten Mol.-Gewicht in Milligrammen. Die beiden Röhren, welche in dieselbe Quecksilberwanne tauchen, werden, wie bei der Hofmann'schen Dampfdichte-Bestimmungsmethode*), mit einem Glasylinder umgeben, und in diesen Dämpfe von Wasser oder bei schwerer flüchtigen Substanzen solche von Amylalkohol, Anilin u. s. w. eingeleitet. Ist das vermuthete Mol.-Gewicht das richtige, so wird völlige Gleichstellung des Quecksilbers in beiden Röhren erfolgen. Hierbei fällt selbstverständ-

*) Diese Berichte I, S. 198.

lich die Bestimmung der Temperatur und des Druckes, die Graduierung der Röhren, Tension der Quecksilberdämpfe u. s. w. ganz fort, und ebenso alle Rechnung, da man das Resultat unmittelbar vor Augen hat. Das Rohr mit der Normalsubstanz wird ein für allemal aufbewahrt.

Die einzige Schwierigkeit hätte in dem genauen Abwägen von bestimmten Flüssigkeitsmengen liegen können, allein bei der Ausführung des Verfahrens habe ich gefunden, dass das durchaus keine Hindernisse darbietet. Man erhält bequeme und genügend grosse Dampfvolume, wenn die Mol.-Gewichte gerade in Milligrammen genommen werden. Das Abwägen geschieht in kleinen Kugeln mit feiner Spitze, in die man zuerst etwas zuviel Flüssigkeit einfüllt und sie dann mit Hilfe einer neben der Wage stehenden Lampe mit ganz kleiner Flamme soweit entleert, bis das richtige Gewicht erreicht ist. Für schwerer flüchtige Substanzen dienen sehr gut die Hofmannschen Fläschchen. Um das Gewicht auf $\frac{1}{2}$ M.-Gr. genau zu erhalten, habe ich niemals länger als 10—15 Minuten Zeit gebraucht; übrigens hätte schon Sicherheit auf 1 M.-Gr. vollständig genügt.

Zur Prüfung von Substanzen, welche unter 100° sieden, wandte ich Röhren von 11,5^{mm} Weite und 750^{mm} Länge an. Bei Erhitzung mittelst Wasserdämpfen sinkt dann das Quecksilber um ungefähr 440^{mm} vom obern Ende des Rohres herab, was einem entstandenen Dampfolum von etwa 45 C.-C. entspricht. Giebt man für Flüssigkeiten von höherem Siedepunkt den Röhren die Länge von 1 Meter, so wird bei der oben genannten Weite der Dampfraum bei 100° ungefähr 590^{mm} lang und fasst ca. 60 C. C.

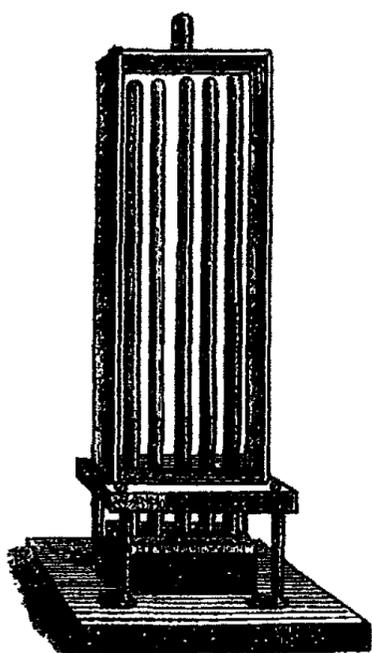
Gleichvolumige Röhren sind leicht herzustellen. Man prüft eine Anzahl durch Eingiessen einer gleichen Quecksilbermenge, die bis ungefähr zu dem Punkte reicht, den das Dampfolum später einnehmen wird. Findet keine Uebereinstimmung statt, so wird die engste als Normalröhre genommen und in das Quecksilber der andern ein Glasstab soweit eingesenkt, bis gleicher Stand erreicht ist. Man merkt sich die Länge des eingetauchten Stückes, schneidet dasselbe ab und lässt es nachher zu der Substanz im Rohre emporsteigen.

Um das richtige Gasvolum einer Substanz zu erhalten, ist es rathsam, eine Temperatur anzuwenden, welche nahe ihrem gewöhnlichen Siedepunkte liegt. Als Amylalkohol in einem Rohr von 1 Meter Länge mittelst Wasserdampf erhitzt wurde, stellte sich das Normalvolum nicht ganz ein, in Folge von Verdichtung der Dämpfe am Glase, und dasselbe zeigte sich, wenn auch schwächer, bei der Essigsäure. Die Temperatur war also nicht genügend hoch. Wasser gab dagegen bei 100° auch in der kurzen Röhre rasch ein Gasvolum, welches ganz übereinstimmte mit dem des Chloroforms.

Nimmt man eine Verbindung bloss mit ihrem halben Mol.-Ge-

wicht, so tritt ein beträchtlicher Unterschied im Quecksilberstand auf, der bei den 750^{mm} langen Röhren ungefähr 150^{mm} beträgt. Das halbe Volum kann sich selbstverständlich wegen des geringeren Druckes nicht einstellen. Jedenfalls wird man über das richtige Mol.-Gewicht nie in Zweifel kommen, wenn nur hinreichend hoch erhitzt worden ist.

Um als Vorlesungsversuch zu zeigen, dass den Molekulargewichten gleiche Dampf Räume entsprechen, habe ich einen Apparat hergerichtet, welcher aus 6 nebeneinander stehenden Röhren von 750^{mm} Länge besteht. Dieselben enthalten: 1) 18 M.-Gr. Wasser. — 2) 137,5 M.-Gr. Phosphortrichlorid. — 3) 119^o,5 M.-Gr. Chloroform. — 4) 46 M.-Gr. Alkohol. — 5) 88 M.-Gr. Essigäther = $C_4 H_8 O_2$. — 6) 44 M.-Gr. Essigäther = $C_2 H_4 O$. — Wie aus der beistehenden Abbildung er-



sichtlich, gehen die Röhren durch Oeffnungen in einem Brette, welches sich auf 4 Messingsäulen anschrauben lässt, und sie werden mit einem parallelepipedischen Blechkasten überdeckt, auf dessen Breitseiten dünne Glasscheiben oder Glimmerplatten eingesetzt sind. Durch eine an der hintern Wand nahe am Boden befindliche Oeffnung mit Ansatzröhre werden Wasserdämpfe eingeleitet, welche oben entweichen. Die unteren Ränder des Blechkastens sind inwendig zu einer Rinne geformt, die das condensirte Wasser aufnimmt und durch eine kleine Röhre nach Aussen abfließen lässt. Beginnt man mit der Erhitzung, so sinkt erst das Quecksilber je nach den Dampftensionen

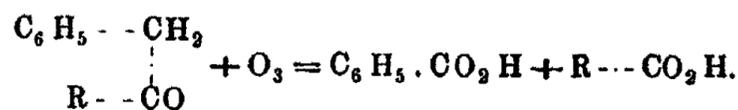
der Substanzen in den verschiedenen Röhren sehr ungleich rasch, aber bald stellt sich gleicher Stand ein, ausgenommen im 6. Rohr, wo das Gasvolum bedeutend geringer bleibt.

Aachen, 5. Juni 1872. Laborat. des Polytechnikums.

132. A. Popoff: Oxydationsprodukte der Benzylketone.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 7. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Bei Fortsetzung meiner Versuche über die Gesetzmässigkeiten bei der Oxydation der Ketone haben zunächst die von der Phenyl-essigsäure sich herleitenden Ketone, das Benzyl-Methylketon und das Benzyläthylketon meine Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Es war von Interesse zu entscheiden, ob bei der Oxydation dieser Ketone das aromatische Alkoholradikal oder das Alkoholradikal aus der Klasse der Fettkörper zuerst angegriffen wird; ob also das Carbonyl mit dem Methyl, resp. Aethyl, oder aber mit dem Benzyl in Verbindung bleibt. Im ersteren Falle musste Benzoëssäure gebildet, im zweiten Phenyl-essigsäure regenerirt werden. Nach früher gemachten Erfahrungen und nach allgemeinen Betrachtungen schien die Bildung von Benzoëssäure am wahrscheinlichsten. Man durfte eine Spaltung im Sinne der folgenden allgemeinen Gleichung erwarten, in welcher R ein primäres Alkoholradikal der Fettgruppe bezeichnet:



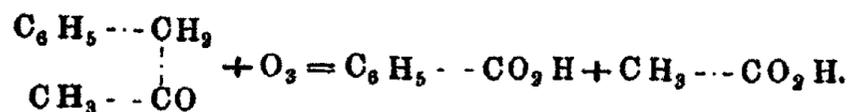
Die Versuche mit Benzylmethylketon und mit Benzyläthylketon haben diese Voraussetzung bestätigt.

Beide Ketone wurden auf synthetischem Wege, durch Einwirkung des Chlorids der Phenyl-essigsäure auf die Zinkverbindungen der betreffenden Alkoholradikale dargestellt. Die Phenyl-essigsäure selbst wurde in bekannter Weise bereitet. Bei 175—180° siedendes Benzylchlorid wurde in Benzylcyanid umgewandelt; das bei 225°—230° siedende Nitril wurde zum Theil durch alkoholisches Kali, zum Theil mittelst verdünnter Salzsäure zersetzt, und die Phenyl-essigsäure durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt. Die Darstellung des Säurechlorids bot einige Schwierigkeit. Nach einigen Versuchen, in welchen die freie Säure mit Phosphorchlorid und mit Phosphorchlorür, oder das Natron- oder Kalksalz mit Phosphoroxychlorid behandelt worden war, ergab sich der letztere Weg noch als der bessere, obgleich auch so nur etwa 10 Procent des Säurechlorids erhalten werden, welches bei jeder Destillation Zersetzung zu erleiden scheint.

Benzylmethylketon. Die Einwirkung des Chlorids der Phenyl-essigsäure auf Zinkmethyl ist, selbst wenn für gute Abkühlung Sorge getragen wird, sehr energisch. Das Produkt wird mit Wasser verdünnt und scheidet dann auf Zusatz von Salzsäure das Keton ab. Bei der Destillation geht die Hauptmenge bei 210°—217° über. Da

das Benzylmethylketon mit Mononatriumsulfit eine krystallisirbare Verbindung bildet, so bietet seine Reinigung keine Schwierigkeit. Die reine Substanz siedet bei 214°—216°. Die beobachteten Eigenschaften stimmen völlig mit den von Radziszewsky angegebenen überein.

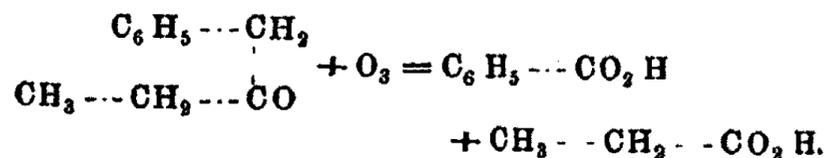
Die Oxydation wurde, wie bei früheren Versuchen, mittelst Kaliumbichromat und Schwefelsäure in ziemlich verdünnter Lösung ausgeführt. Als das Produkt nach zweistündigem Erhitzen erkaltete, schied sich eine krystallisirte Säure aus, die leicht als Benzoëssäure erkannt wurde. Durch Destillation der Flüssigkeit mit Wasser wurde, neben Benzoëssäure, Essigsäure erhalten. Die Oxydation des Benzylmethylketons hat also nach folgender Gleichung stattgefunden:



Das Resultat bestätigt die früher schon ausgesprochene Regel, dass bei der Oxydation von Ketonen das am wenigsten hydrogenisirte von den mit dem Carbonyl verbundenen Kohlenstoffatomen zuerst angegriffen wird.

Benzyläthyl-Keton. Zinkäthyl wirkt auf das Chlorid der Phenylessigsäure weit weniger energisch ein als Zinkmethyl. Das aus dem Rohprodukt durch Zusatz von Wasser und Alkohol abgetrennte Keton geht bei der Destillation zum grössten Theil zwischen 223° und 226° über; das reine Keton siedet bei 225°—226° und hat bei 17°,5 das specifische Gewicht 0,998. Es giebt weder mit Mononatrium- noch mit Monoammoniumsulfit krystallisirbare Verbindungen.

Die Oxydation wurde in bekannter Weise ausgeführt. Es entstand einerseits Benzoëssäure, die zum Theil aus dem Destillationsrückstand ankrystallisirte, zum Theil in die Destillate überging. Neben der Benzoëssäure wurde andererseits Propionsäure gebildet. Die Destillate besaßen den Geruch dieser Säure und die löslicheren der aus ihnen dargestellten Kalksalze lieferten durch doppelte Zersetzung Silbersalze, welche genau die Zusammensetzung des propionsauren Silbers zeigten. Das Benzyläthylketon zerfällt also bei der Oxydation nach folgendem Schema:



Man sieht also, dass das Benzyl durch Oxydation leichter angegriffen wird, als das Aethyl; und da in diesem Keton das Carbonyl

in Bezug auf seine nächste Nachbarschaft sich in völlig gleichen Bedingungen befindet, so muss diese leichtere Oxydirbarkeit des Benzyls dem Einfluss des Benzolrestes zugeschrieben werden.

Gelegentlich dieser Versuche habe ich das Chlorid der Phenyl-essigsäure mit Zinkäthyl mehrere Tage zusammengestellt, in der Hoffnung so den ersten Repräsentanten einer neuen Gruppe tertiärer Alkohole zu erhalten, das Diäthyl-benzyl-carbinol. Die Reaction scheint in der That in dieser Richtung zu verlaufen, aber das Produkt konnte bis jetzt nicht rein erhalten werden. Ich beabsichtige auf diese Versuche sowohl mit Zinkäthyl, als auch mit Zinkmethyl zurückzukommen.

133. R. Hasenclever: Ueber Concentration von Schwefelsäure.
(Eingegangen am 10. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Bekanntlich wird die in den Bleikammern dargestellte Schwefelsäure bis zu einem specifischen Gewichte von 1,7 oder 60° Baumé in Apparaten aus Blei concentrirt und erst die 60° Säure auf 66° B. (spec. Gew. = 1,835) in Gefässen aus Platin oder Glas weiter eingedampft.

Die sämmtlichen zur Concentration auf 60° B. angewandten Apparate von Blei sind mehr oder weniger der Zerstörung unterworfen und es ist von grosser Wichtigkeit, das Verhalten des Bleies in Berührung mit Schwefelsäure bei verschiedenen Temperaturen zu beobachten. Versuche, welche wir vor einigen Jahren im Laboratorium der chemischen Fabrik Rhenania anstellten, ergaben, dass, als man reine Schwefelsäure in Berührung mit einem doppelt raffinirten Blei eindampfte, bei einer Temperatur von 165° C. schwefelige Säure entwich, bei 178° C. und einer Concentration der Säure auf 57° B. deutlich der Geruch von Schwefel-Wasserstoff zu erkennen war, bei 180° C. und einer Concentration der Säure auf 58° B. starke Zersetzung der Säure unter Aufschäumen und Abscheidung von Schwefel eintrat.

Dieselben Erscheinungen haben andere Fabrikanten und auch ich im Grossen beobachtet. Durch Ueberhitzung der Schwefelsäure trat so bedeutende Gas-Entwicklung ein, dass der ganze Inhalt der Pfannen heftig aufwallte, durch gegenseitige Zersetzung von schwefeliger Säure und Schwefelwasserstoff Schwefel ausgeschieden und bei arsenhaltiger Säure gelbe Flocken von Schwefelarsenik gefällt wurden. Man ist vielfach geneigt gewesen, den Grund dieser Erscheinungen in Verunreinigungen des Bleies zu suchen. Sowohl in den chemischen Fabriken wurde das Blei auf fremde Metalle geprüft, als auch die Blei-Liefe-

ranten, veranlasst durch Reclamationen ihrer Abnehmer über schlechte Haltbarkeit der Pfannen, vielfach Analysen machen liessen. In den mir bekannten Fällen wurden nur sehr unbedeutende Verunreinigungen des Bleies nachgewiesen. Durch genaue Controlle der Concentration mit Thermometer konnten wir bisher mit der Haltbarkeit der Apparate zufrieden sein, bis wir vor einigen Wochen in einer Eindampfpfanne eine lebhafte Entwicklung von Gasblasen in der Schwefelsäure schon bei 135° C. beobachteten. Das Gas bestand aus Wasserstoff, ohne dass im Blei wesentliche Beimengungen nachgewiesen werden konnten.

Da mir bekannt war, dass die Klagen über schlechte Haltbarkeit der Bleipfannen häufig vorkommen, seitdem die meisten Bleihütten ihr Werkblei mit Zink entsilbern, so vermuthete ich, dass ein reines, weiches Blei, wie es nach der neuen Methode producirt wird, dem Angriff der Säure weniger widerstehen möchte.

Ich verschaffte mir eine Probe Mechanischer Blei von folgender Zusammensetzung:

99,9941	pCt. Blei,
0,0006	- Silber,
0,0008	- Kupfer,
0,0040	- Antimon,
0,0005	- Eisen.

Dieses Blei wurde mit chemisch reiner Schwefelsäure von 54° B. im Kolben erwärmt. Schon bei 40° C. bemerkte man kleine Gasblasen vom Blei aus aufsteigen. Bei 80° C. trat schon eine ganz deutliche, wenn auch nicht sehr starke Gasentwicklung ein, welche sich mit zunehmender Temperatur bedeutend steigerte. Die entweichenden Gase bestanden aus Wasserstoff und Schwefelwasserstoff.

Dasselbe Blei wurde eingeschmolzen, mit etwas Antimon versetzt und nach dem Erkalten eine Probe dieser Bleisorte wieder mit chemisch reiner Schwefelsäure von 54° B. erwärmt. Erst bei 85° C. fing eine kaum sichtbare Gasentwicklung an, welche sich auch bei 100° C. nur bei genauer Beobachtung erkennen liess, bei 140° fing die Entwicklung an stärker zu werden und bestanden die Gase ebenfalls aus Wasserstoff und Schwefelwasserstoff. Nach wiederholten Versuchen scheint es mir daher unzweifelhaft, dass reines, weiches Blei der heissen Schwefelsäure nicht so gut widersteht, als die weniger reinen, härteren Bleisorten, was für die Praxis gewiss sehr beachtenswerth ist und auch zu weiteren Versuchen Veranlassung sein dürfte.

Was nun die in den Schwefelsäure-Fabriken gebräuchlichsten Apparate zur Concentration der Kammersäure betrifft, so sind diese:

- 1) Eindampfpfannen aus Blei, welche auf gusseisernen Platten stehen mit directer Feuerung unter den Platten.

- 2) Mit überschlägigem Feuer betriebene Bleipfannen (deren Ränder doppelte Wandungen haben und mit Wasser gekühlt werden, um das Abschmelzen des Bleies zu verhüten).
- 3) Concentrationen mit gespanntem Wasserdampf.
- 4) Concentrationen durch heisse schwefelige Säure.

Bei dem zuerst angeführten Concentrations-Apparat in offenen Pfannen mit directem Feuer ist es zweckmässig, die Eindampfung durch Thermometer zu controliren, da bei zu hohen Temperaturen das Blei leicht zerstört wird. Wenn der Arbeiter, welcher die Eindampfung besorgt, gut aufpasst, so können die Pfannen lange aushalten und besteht diese am meisten eingeführte Methode der Concentration in offenen Pfannen allerdings nur aus einem einfachen Apparate, jedoch, was die Reparaturen, den Kohlenverbrauch und den Säureverlust betrifft, ist er gerade nicht sehr empfehlenswerth.

Der Abdampföfen, in welchem die Flamme die Oberfläche der Säure direct bestreicht, fand sich früher vielfach in England und wurde in Deutschland wohl zuerst in Lüneburg eingeführt. Die Oefen halten Jahre lang ohne Reparatur, brauchen wenig Brennmaterial zur Concentration, haben aber den Uebelstand, dass sehr leicht Ueberhitzung der Säure stattfindet und mit den Feuerungsgasen beträchtliche Quantitäten Schwefelsäure entweichen können. Aus diesem Grunde wurden diese Abdampföfen an vielen Orten, wo sie eingeführt waren, wieder ausser Betrieb gesetzt.

Die erste Idee, Schwefelsäure mit indirectem Wasserdampf zu concentriren, rührt von Carlier her, dem Dirigenten der chemischen Fabrik von F. Curtius in Duisburg. Nach verschiedenen Versuchen in der dortigen Schwefelsäure-Fabrik wird jetzt die Eindampfung in mit Blei ausgekleideten Holzkasten vorgenommen, welche eine Länge und Breite von 4^m haben. Auf dem Boden jedes Kastens liegen zwei Bleischlangen von je 45^m Länge, 0,03^m lichte Weite und 0,007^m Wandstärke, durch welche Dampf strömt, während der Kasten mit Säure gefüllt ist. Damit das Condensations-Wasser aus den Röhren gut abläuft, hat der Boden die Form einer abgestumpften Pyramide, und ist der Behälter in der Mitte 0,60^m und an den Seiten 0,30^m hoch. Die beiden Enden jeder Rohrleitung stehen durch Hähne mit einem Dampfkessel in Verbindung, welcher tiefer liegt, als die Concentrationskasten, und geht die Dampfzuleitung vom Dorn des Kessels ab, während die Ausgangsröhren des Dampfes aus dem Concentrationskasten zum Dampfraum des Kessels geneigt liegen und ein Zurückfliessen des condensirten Wassers in den Kessel gestatten. Der Betrieb ist ein intermittirender. Der Concentrationskasten wird mit Kammerensäure von 1,5 specifisch Gewicht gefüllt und so lange mit Dampf erwärmt, bis das spec. Gewicht auf 1,7 gestiegen ist. Als dann wird der ganze Inhalt in einen mit Blei ausgekleideten Holz-

kasten entleert. In diesem Säure-Reservoir befindet sich ein Schlangenrohr, welches die Kammersäure passiren muss, bevor sie in die Concentration gelangt, und wird also bei jeder neuen Füllung des Verdampfungsapparates die zufließende zu concentrirende Säure durch die heisse concentrirte Flüssigkeit vorgewärmt. In einem Apparate von der angegebenen Grösse werden pro 24 Stunden 5000 K.-Gr. Säure bis zu 60° B. eingedampft. Die Dampfspannung im Kessel beträgt 3 Atmosphären Ueberdruck und der Kohleverbrauch auf 60° B. Schwefelsäure stellt sich auf 9 pCt. Es braucht nur in dem Maasse dem Kessel Wasser zugepumpt zu werden, als durch undichte Flantschen Dampf verloren geht. Es ist rathsam, über den Concentrationskasten einen Bretterschlag anzubringen, um bei etwaigem Platzen der Dampfrohren zu verhüten, dass durch die umhergeschleuderte heisse Schwefelsäure Jemand zu Schaden kommt.

Ich verdanke die Mittheilung dieses interessanten Concentrations-Verfahrens dem Hrn. Friedr. Curtius.

Es verflüchtet sich wegen der niedrigen Temperatur bei der Dampf-Concentration keine Schwefelsäure und hat das Verfahren noch den grossen Vortheil der Reinlichkeit, des sehr geringen Kohlenverbrauchs und geringen Arbeitslohnes. In Deutschland ist diese Dampf-Concentration jetzt schon oft eingeführt.

Die heissen Gase der Kiesöfen werden vielfach zur Eindampfung von Schwefelsäure benutzt. Entweder stellt man Bleipfannen auf, oder hinter die Kiesbrenner, oder man leitet die schwefelige Säure aus den Oefen in einen mit Steinen ausgesetzten Bleithurm. Die Anlage von Pfannen auf den Oefen hat den Uebelstand, dass, wenn die Pfannen undicht werden, die auslaufende Säure den Ofen ruinirt, und ist es in der That schon vorgekommen, dass bei derartiger Construction bereits nach einem Jahre die Schwefelsäure-Fabrikation arretirt und der Kiesofen ganz neu gebaut werden musste. Richtiger ist es schon, die Pfannen hinter den Ofen zu setzen und gleich einen zweiten Canal anzubringen, welcher den Ofen mit der Kammer in Verbindung bringt und für den Fall, dass Reparaturen an den Pfannen eintreten, die Schwefelsäure-Fabrikation fortbetrieben werden kann. Eine bessere Verwerthung der heissen schwefeligen Säure zur Concentration findet im Glover'schen Thurme statt, welche in England sehr gebräuchlich ist und im Dingler'schen Journale, zweites Augustheft 1871, von Lunge ausführlich beschrieben wurde. Durch die directe Einwirkung der heissen Ofen-Gase auf die Schwefelsäure ist eine starke Verdampfung möglich, die schwefeligen Dämpfe gelangen abgekühlt in die Kammer, die im Thurme verdampfte Schwefelsäure wird in der Kammer aufgefangen und, da der gleichzeitig entweichende Wasserdampf auch in die Bleikammer gelangt, so wird auch an Wasserdampf gespart. Die Säure aus diesen Concen-

trationsthürmen ist nicht frei von schwefeliger Säure und mag dies für manche Verwendung beachtenswerth sein. In einem Litre concentrirter Schwefelsäure aus dem Glover'schen Thurme fand ich 0,7 Gr. SO^2 . Es ist ferner zu berücksichtigen, dass bei Anwendung des Glover'schen Systems keine genügenden Vorkehrungen zum Auffangen des Flugstaubes angebracht werden können, weil die Gase auf ihrem Wege durch dieselben zu sehr abgekühlt werden würden. So gelangt Flugstaub in die Säure und macht dieselbe eisenhaltig. Zur Fabrikation von gewöhnlichem Sulfat, das auf Soda weiter verarbeitet werden soll, zur Darstellung von Superphosphaten und vielen andern Fabrikaten ist eine solche Säure immer tauglich, weniger aber zur Bereitung von Säure von 66° B., oder zu Sulfat für die Fabrikation von weissem Glase.

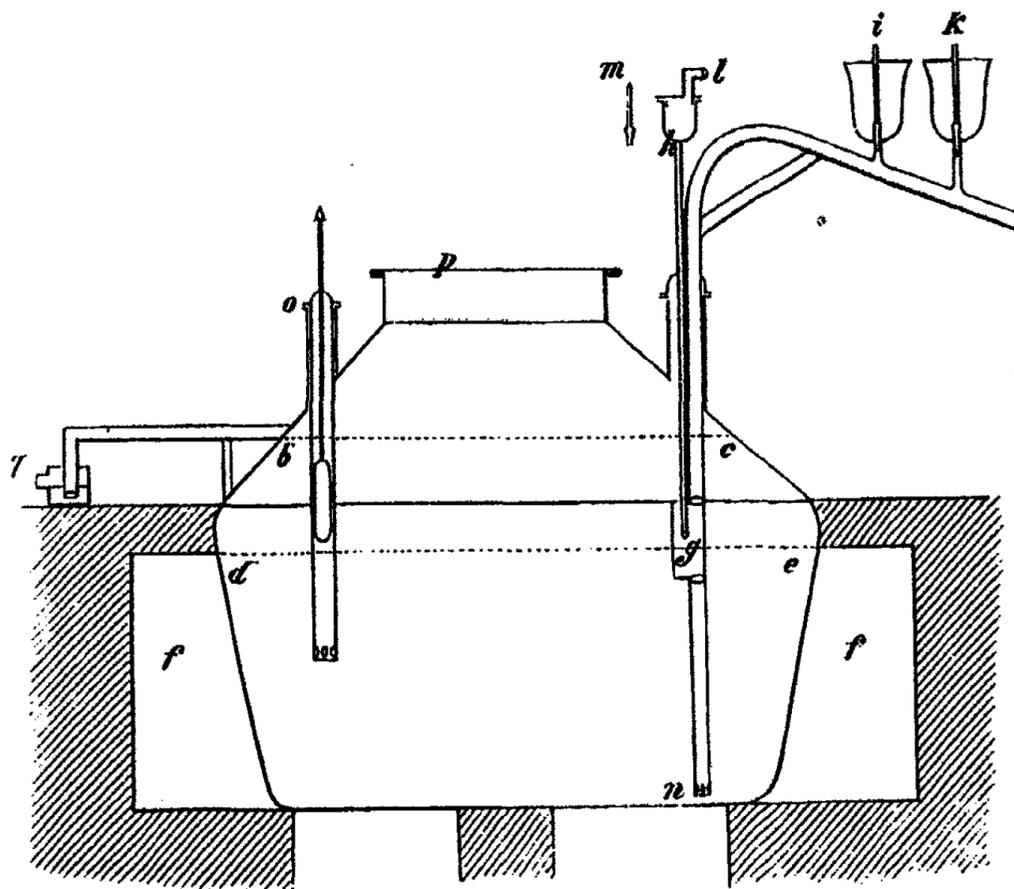
Nachdem ich die Glover'schen Thürme in England in Betrieb gesehen, wurde auf meine Veranlassung in der chemischen Fabrik zu Hautmont ein Concentrations-Thurm angelegt, in welchem man mit der verlorenen Hitze eines Platten-Ofens nach Hasenclever und Helbig, wie er von mir in Dingler's Journal, 2. Februar-Heft 1871, beschrieben worden ist, Schwefelsäure concentrirt. Die Anlage functionirt seit Ende vorigen Jahres und giebt sehr befriedigende Resultate. Der Eisengehalt der Säure ist nicht höher (0,05 pCt. Fe), als derjenige aus den englischen Concentrations-Thürmen, und dürfte es von Interesse sein, dass eine Combination vom Glover'schen Thurme mit unseren Platten-Oefen sich gut bewährt.

Die Eindampfung der Kammersäure und gleichzeitige Denitrification der Schwefelsäure aus den Gay-Lussac'schen Apparaten im Glover-Thurme scheint auch sehr gut bewerkstelligt werden zu können, jedoch habe ich darüber noch keine genügende Erfahrung.

Was die Concentration der 60grädigen Säure auf einen Gehalt von 66° B. betrifft, so hat man die Eindampfung in Glas fast ganz aufgegeben und findet dieselbe meist in Platin-Apparaten statt. Der Preis dieser Apparate betrug vor 15 Jahren 1200 Frs. pro K.-Gr. Platin und ist jetzt auf circa 750 Frs. pro K.-Gr. gesunken. Die Construction der Platin-Kessel ist wohl allgemein bekannt und möchte ich hier nur eine neue Heber-Vorrichtung beschreiben, welche ich vor zwei Jahren nach meiner Angabe von den HH. Demoutis & Quenessen in Paris anfertigen liess, von genannter Firma auch für andere Fabriken ausgeführt wurde und sich sehr gut bewährt. Die Construction des Hebers ist in Figur ersichtlich und hat den Zweck, den Säurestand im Apparate nie unter ein bestimmtes Niveau sinken zu lassen.

Diese Vorrichtung wäre unnöthig, wenn der Arbeiter, welcher den Apparat bedient, sich genau nach dem Stande des Schwimmers

richten würde. Dies geschieht indessen in der Praxis nicht immer und es kommt vor, dass durch den Hahn mehr Säure abgezogen wird, als dem Kessel zufließt und der Säurestand im Apparate unter die Linie *de* herabsinkt. Die Feuerungs-Züge *f* berühren alsdann das Platinblech, ohne dass dasselbe von Innen mit Flüssigkeit in Berührung wäre, das Blech wird geglüht, wirft sich und bekommt, wenn sich solche Fälle durch Unachtsamkeit der Arbeiter wiederholen,



$\frac{1}{12}$ der natürlichen Grösse.

Risse. Um diesen Uebelstand zu vermeiden, ist an dem Heber ein Röhrchen *gh* angebracht, dessen untere Oeffnung bis zu dem niedrigsten Säurestand reicht, welcher im Apparate zulässig ist. Steht die Flüssigkeit im Apparate oberhalb *de*, so ist die Oeffnung *g* bedeckt und der Heber functionirt in gewöhnlicher Weise, indem er die stark concentrirte Säure vom Boden des Apparates abzieht. Sinkt der Säurestand aber unter *de*, so saugt der Heber bei *g* Luft und läuft ab. Auf diese Weise ist es vermieden, dass der Apparat so leer wird, dass das Platinblech glühend werden kann, und der Arbeiter hat, um den Betrieb fortzusetzen, den Heber durch die Trichter *i* oder *k*

wieder zu füllen. Soll ausnahmsweise der ganze Apparat entleert und zur Reinigung der Feuerzüge aus dem Mauerwerk herausgenommen werden, so entfernt man den Deckel *l*, setzt den Stöpsel *m* bei *h* ein und kann dann die Säure aus dem Kessel bis zum Punkte *n* ganz abhebern. Füllt der Arbeiter durch Unachtsamkeit anhaltend mehr in den Apparat ein, als der Heber abzieht, so würde der Kessel bei *o* und *p* überfließen. Durch einen Ueberlauf *q* kann man dies in einfacher Weise vermeiden und durch die beiden beschriebenen Vorrichtungen automatisch den Säurestand im Platin-Apparat zwischen denjenigen Grenzen halten, welche zu einem geregelten Betriebe erforderlich sind.

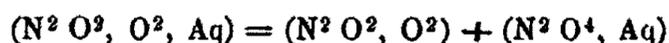
134. Julius Thomsen: Ueber die Bildungswärme der Säuren des Stickstoffs.

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

In diesen Berichten V, 181 habe ich die Ungültigkeit der von Hrn. Berthelot in verschiedenen Abhandlungen über die Bildungswärme der Azotate und anderer Stickstoff enthaltender Körper dargelegt. In den *Compt. rendus* 74, 1045 sucht Hr. Berthelot die von mir gemachten thermochemischen Bestimmungen, worauf ich mein Urtheil gestützt habe, zweifelhaft zu machen.

Bekanntlich habe ich die Wärmeentwicklung bei der Umwandlung des Stickoxyds in eine wässrige Lösung von Untersalpetersäure auf die Art bestimmt, dass ich erst die Wärme bei der Verbindung des Stickoxyds mit Sauerstoff ($N^2 O^2, O^2$) und dann die der Absorption der gasigen Untersalpetersäure in Wasser begleitende Wärme gemessen habe. Nun sagt Hr. Berthelot: „*La réaction entre le bioxyde d'azote et l'oxygène, quels qu'en fussent les produits, était-elle totale dans le premier calorimètre de Mr. Thomsen, ou ne s'est-elle pas achevée dans le deuxième en présence de l'eau?*“

Es ist aber erstens für die Berechnung der Reaction ($N^2 O^2, O^2, Aq.$) ganz gleichgültig, ob die Reaction ($N^2 O^2, O^2$) vollständig ist oder nicht, wenn nur die Flüssigkeit des zweiten Calorimeters die Zusammensetzung $N^2 O^4 Aq$ wird, was durch die nach jedem Versuche ausgeführte Analyse bestätigt worden ist. Es ist ja



und die Summe der rechten Seite der Gleichung wird immer dieselbe sein, denn was an der ersten Grösse fehlt, wird sich in der zweiten wiederfinden; nach den von mir bestimmten Zahlen wird deshalb

$$(N^2 O^2, O^2, Aq) = 54641^{\circ},$$

selbst wenn nach der Meinung des Hrn. Berthelot die Reaction (NO, O) nicht vollständig im ersten Calorimeter wird.

Zweitens ist es aber ganz unnatürlich, der Reaction (NO, O) einen „*caractère lent et progressif*“ beizulegen; denn dann mussten die Resultate der einzelnen Versuche sehr abweichend ausfallen, je nach der Zeit, während welcher die Gase im Calorimeter verweilen, und nach dem Mischungsverhältniss derselben. Das ist aber nicht der Fall, denn die Abweichungen der Resultate der einzelnen Versuche differiren nur etwa um 1 Procent vom Mittel.

Jedenfalls begeht Hr. Berthelot einen grossen Irrthum, wenn er für die Reaction (NO, O) nur 3000° annimmt, während meine Versuche 19568° geben, und doch sollte meine Zahl nach der Meinung Hrn. Berthelot's nur einen Theil der Wärme ausdrücken, welche der genannten Reaction entspricht!

Es ist ferner ganz ohne Bedeutung, wenn Hr. Berthelot meine Bestimmung der Reaction ($N^2 O^4 \text{ Aq, O}$) = 18300° oder was dasselbe wird ($N^2 O^3 \text{ Aq, O}^2$) = 36600° in Zweifel zieht, in der Meinung, sie sei eine Wirkung der „*formation bien connue de l'eau régale*“; denn erstens habe ich die Oxydation des $N^2 O^4 \text{ Aq}$ mittelst Chlor in einer Lösung, die für jedes Molekül $N^2 O^4$ einer Wassermenge, von 733 Molekülen entspricht, vollzogen, und in einer solchen verdünnten Lösung wird wohl Niemand an eine Reaction zwischen den gebildeten Säuren, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure, denken, zumal da *directe Versuche* mir gezeigt haben, dass zwischen so verdünnten Lösungen der Säuren kein anderes Wärmephänomen beobachtet wird, als das, was stets beim Mischen verschiedener Flüssigkeiten eintritt.

Zweitens habe ich, ganz in Uebereinstimmung mit meiner Gewohnheit, die Zahlen erst veröffentlicht, nachdem ich sie, wie stets, wo es Fundamentalbestimmungen gilt, durch besondere Versuche controlirt habe, die nach ganz abweichender Art angestellt wurden. Ich habe nämlich in einer anderen Versuchsreihe die Oxydation des $N^2 O^4 \text{ Aq}$ mittelst übermangansaurem Kali's, dessen calorische Constanten mir bekannt sind, vollzogen und dadurch eine völlige Bestätigung der durch die Oxydation mittelst Chlor gewonnenen Zahlen erhalten, wie es aus der Zusammenstellung meiner bald erscheinenden Abhandlung hervorgehen wird.

Ueber die Grösse der Reaction ($N^2 O^2, O^3, \text{Aq}$) kann desshalb kein Zweifel existiren; es ist nämlich

$$(N^2 O^2, O^3, \text{Aq}) = (N^2 O^2, O^2, \text{Aq}) + (N^2 O^4 \text{ Aq, O});$$

da nun die Grössen der rechten Seite der Gleichung von keiner Hypothese influirt werden, muss auch meine Bestimmung

$$(N^2 O^2, O^3, \text{Aq}) = 72941^\circ$$

als sicher zu betrachten sein. Für diese Reaction rechnet Hr. Berthelot aber nur 41400° oder etwa 31000° zu wenig.

Dass man demnach die Mehrzahl der von Berthelot mitgetheilten Resultate thermochemischer Natur, welche auf die Bildung der Stickstoffoxyde fussen, mit grossem Misstrauen betrachten muss, ist die nothwendige Folge der in seinen Fundamentalgrössen enthaltenen grossen Irrthümer.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juni 1872.

135. W. Loebisch: Zur Kenntniss des Cholesterins.

(Eingegangen am 12. Juni.)

Das Cholesterin ist, wie Versuche lehrten, einer Oxydation durch Chromsäure fähig, als deren Produkt eine schwache Säure erhalten wird, die vermöge ihrer Zusammensetzung eine einfache Beziehung zu den Säuren der Galle annehmen lässt. Man erhält sie, wenn man Cholesterin (am besten in Partien von etwa 30 Gramm) mit einem Gemisch von chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure (1 Cholesterin : 5 Kaliumbichromat : 10 Schwefelsäure : 20 Wasser) in einem geräumigen Kolben mit Rückflusskühler etwa 12 Stunden im Sieden erhält. Nach dieser Zeit trennt man die grüne Flüssigkeit von den klümplich gewordenen Massen, und kocht diese mit einem erneuerten Oxydationsgemisch noch einmal so lange. Während der Oxydation bemerkt man einen auffallenden Geruch nach den sogenannten Obstäthern, einen Geruch, der in das Destillat übergeht, wenn man die Operation in einer Retorte mit Kühler ausführt. Nunmehr besitzt man ein schmutzig grünes Rohprodukt, welches eine gewisse Menge Chromoxyd hartnäckig zurückhält und von dem es nur so befreit werden konnte, dass man es mit concentrirter Salzsäure, in dickwandigen Flaschen verschlossen, im Wasserbade mehrere Stunden erhitzte. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt filtrirt, das an den Wänden der Flasche Haftende losgelöst, und nachdem die ganze nunmehr grauweisse Masse gut mit Wasser gewaschen war, mit verdünntem warmem Ammoniak behandelt. In diesem löst sie sich mit Hinterlassung eines kleinen Rückstandes von allenfalls der Oxydation entgangenem Cholesterin und etwas Chromoxyd leicht auf, und aus der filtrirten Flüssigkeit fallen sie verdünnte Säuren (SO_4H_2 , HCl) in fast farblosen, gelatinösen Flocken. Um sie weiter zu reinigen, benutzt man ihre Löslichkeit in Aether, bringt Alles in eine Flasche, und schüttelt mit Aether aus. Der ätherische Auszug durch ein trockenes Filter filtrirt, hinterlässt beim Verdunsten einen dickflüssigen, nur schwach gefärbten Syrup; beim andauernden Erwärmen desselben auf dem Wasserbade

hinterbleibt endlich eine amorphe Masse vom Aussehen des arabischen Gummis, die beim Zerreiben, wobei sie sehr elektrisch wird, ein weisses Pulver giebt. Man besitzt in ihr eine Verbindung von schwach-saurem Charakter, die nicht identisch mit einem der schon bekannten Oxydationsprodukte des Cholesterins ist. Es gelang nicht, sie krystallisirt zu erhalten. Sie giebt beim Erwärmen mit grösseren Wassermengen eine etwas trübe Lösung, die bei einiger Concentration schleimig wird und allmählig wieder gummiartig eintrocknet. Sie ist äusserst löslich in Alkohol, Aether und in warmer Essigsäure. Die wässrige Lösung schäumt wie eine Saponinlösung. Von einer Spur einer Mineralsäure wird sie sofort wieder weissflockig gefällt. Aether entzieht dieser wässrigen Lösung die Säure erst dann, wenn sie angesäuert wurde. Beim Erhitzen mit einer Lösung von übermangansaurem Kali ändert sich die Farbe nicht. Mit Trommer'scher Kupferlösung erhitzt, erfolgt keine Reduction. Sie giebt eine der Pettenkofer'schen Gallensäure-Reaction ähnliche, indess nicht rein rothe, sondern rothbraune Färbung. Ihr Geschmack ist anfangs unbedeutend, hinterher bitterlich süss.

Beim Erhitzen auf einem Platinblech schmilzt sie wie ein Harz, giebt einen mit leuchtender Flamme entzündlichen Dampf und hinterlässt eine glänzende leicht verbrennliche Kohle.

Die bei 120° C. getrockneten Substanzen verschiedener Bereitung wurden mit folgendem Resultate analysirt:

			$C_{24}H_{40}O_6$
C	68.00	67.62	67.92
H	9.95	10.00	9.43

Die hier berechnete Formel $C_{24}H_{40}O_6$ ist die einzige, die noch am nächsten zu der Zusammensetzung einiger Salze stimmt, welche ich dargestellt habe. Da auch diese Verbindungen alle nur amorphe Niederschläge sind, die sich schwierig auswaschen lassen, die überdies im Wasser nicht ganz unlöslich sind, sich, wie es scheint, bei längerer Behandlung mit demselben theilweise zersetzen, und darum nichts übrig blieb, als sie durch Pressen zwischen Leinwand und Papier von der Flüssigkeit zu befreien, so sind die gefundenen Zahlen nicht scharf, allein sie reichen doch hin, die gegebene Formel zu stützen.

Die Verbindungen mit Baryum, Calcium und Silber, deren Zahlen unten folgen, wurden dargestellt durch Fällung der mit Vermeidung eines Ueberschusses dargestellten ammoniakalischen verdünnten Lösung der Säure mit Chlorbaryum, Chlorcalcium und salpetersaurem Silber. In allen drei Fällen entstehen farblose, thonartige voluminöse Niederschläge, die durch feine Leinwand filtrirt, nachgewaschen und dann gepresst wurden. Getrocknet und zerrieben bilden sie dann weisse, kreideartige Pulver. Im Tiegel erhitzt, verglimmen die Salze

unter Verbreitung eines an die trockenen Destillationsprodukte des Ricinusöls erinnernden Geruches. Die Silberverbindung ist ziemlich lichtbeständig und färbt sich erst beim Trocknen in der Wärme etwas bräunlich.

Für die Analyse wurde die Baryum- und Calciumverbindung verschiedener Darstellungen bei 120° C., die Silberverbindung bei 100° C. getrocknet, da sich die letztere, höher erhitzt, beträchtlicher färbte. Die erhaltenen Zahlen waren:

$C_{24}H_{38}BaO_6$			
C	51.53	51.12	50.90
H	6.81	6.90	6.38
Ba	24.50	24.81	25.20

$C_{24}H_{38}CaO_6$		
C	62.33	62.32
H	8.22	8.57
Ca	8.65	9.08

$C_{24}H_{38}Ag_2O_6$		
C	45.14	45.24
H	5.94	6.29
Ag	33.85	34.74

Die Formel $C_{24}H_{40}O_6$ der neuen Säure weist auf einen nahen Zusammenhang derselben mit der Cholalsäure $C_{24}H_{40}O_5$ hin. Sie könnte, da sie sich von der letzteren bloß durch den Mehrgehalt eines Atoms Sauerstoff unterscheidet, als Oxycholalsäure bezeichnet werden. Leider sind von der Cholalsäure keine irgendwie charakteristischen Zersetzungsprodukte bekannt, um auch die Oxycholalsäure auf ähnliche zu untersuchen. Eine Behandlung der Oxycholalsäure mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung lässt ihre Zusammensetzung unverändert, sie hat nur den Erfolg, dass, wenn die Lösung der Säure noch etwas gefärbt war, sie völlig entfärbt wird und hierauf eine völlig weisse Ausscheidung der Säure mit Salzsäure giebt, so dass man eine noch etwas unreine Säure durch dieses Verfahren reinigen kann. Dampft man eine Lösung der Säure in überschüssiger Kalilauge in einer Silberschale ein, so trennt sich bei einer gewissen Concentration das Kalisalz krümelich seifenartig von der Flüssigkeit, mit einem Ueberschuss von Kali weiter erhitzt, tritt nur ausserordentlich träge eine Oxydation ein, die mit einem Zerfall in secundäre Zersetzungsprodukte endigt. Es entweichen brennbare Gase, ein Theil der Substanz wird braunflockig und unlöslich, und die Schmelze enthält nur niedere Fettsäuren. —

Wie mir Hr. Professor Hlasiwetz mittheilte, verhält sich nach seinen Erfahrungen die Cholalsäure gegen nascirenden Wasserstoff und schmelzendes Aetzkali ebenso.

In dem saueren Destillat, welches man erhält, wenn man die Oxydation des Cholesterins mit Chromsäure in einer Retorte vornimmt, befinden sich mehrere niedere Fettsäuren, die genau zu trennen und zu bestimmen, bei der verhältnissmässig kleinen Menge, die mir zur Verfügung stand, nicht gelang. —

Die Analysen der daraus dargestellten Baryt- und Silberverbindungen machen ein Gemisch von Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure wahrscheinlich.

Nicht nur das Cholesterin, sondern auch die Oxycholalsäure giebt bei der Oxydation diese Säuren.

Man hat sich in der Ansicht ziemlich geeinigt, das Cholesterin $C_{26}H_{44}O$ sei ein Alkohol. Ich habe versucht, den Wasserstoff der demzufolge darin vorhandenen HO-Gruppe durch Acetyl zu ersetzen.

Acetylcholesteryl. Cholesterin wurde mit Acetylchlorid zuerst in einem Kölbchen mit Rückflusskühler bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung erwärmt, dann die Flüssigkeit in eine Röhre eingeschmolzen und die Reaction im Wasserbade zu Ende geführt. Nachdem hierauf das überschüssige Chlorid durch Verdunsten entfernt war, wurde der Rückstand in siedendem Weingeist aufgenommen. Während des Abkühlens der noch heiss filtrirten Lösung bildeten sich bald sehr hübsche kleine, farblose, oft zu Gruppen verwachsene Nadelchen, die nach einmaligem Umkrystallisiren schon völlig rein waren. Sie schmolzen bei $92^{\circ}C$. und zeigten im *Vacuum*, über Schwefelsäure getrocknet, genau die von der Formel des erwarteten Acetylcholesteryls geforderte Zusammensetzung:

$$C_{26} \left(\begin{array}{c} C_2H_3O \\ H_{43} \end{array} \right) O$$

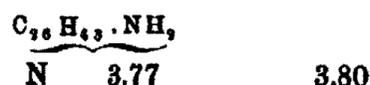
C	81.15	81.04
H	11.11	11.23

Cholesterylamin. Cholesterin lässt sich, wie man durch Planer*) weiss, mit PCl_5 leicht in ein Chlorid $C_{26}H_{43}Cl$ verwandeln. Ich habe bei einer Wiederholung des Versuchs seine Angaben völlig bestätigt gefunden und das Produkt dadurch, dass ich es

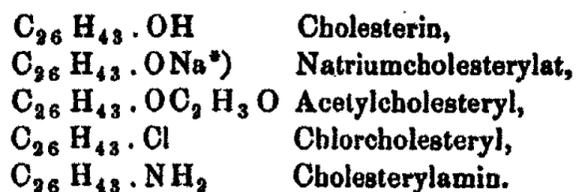
*) Annal. Chem. Pharm. CXVIII, 8. 25.

mit einer gesättigten weingeistigen Ammoniaklösung in einer verschlossenen dickwandigen Flasche 24 Stunden lang im Wasserbade erhitzte, in das correspondirende Amid verwandelt. Dasselbe fand sich schon zum grössten Theile auskrystallisirt in dem Gefässe und liess sich aus heissem Alkohol sehr leicht umkrystallisiren. Es erscheint in der Form irisirender kleiner Blättchen, die bei 104° C. schmelzen und hierbei eine sehr auffällige, bläulich violette, dem Edelpal ähnliche Fluorescenz zeigen. Eine ganz ähnliche Erscheinung bietet auch das Chlorcholesteryl dar.

Es genügte eine genaue Bestimmung des Stickstoffs (nach Dumas) zur Controle der Formel



Man hat demnach nunmehr die folgende Reihe von Cholesterin-Abkömmlingen:



Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

136. Victor Meyer und O. Stüber: Ueber die Nitroverbindungen der Fettreihe. Zweite Mittheilung.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Einige Zeit nach dem Erscheinen unserer Abhandlung über die Nitroverbindungen der Fettreihe (diese Berichte V, S. 399) erfuhren wir durch eine, dem Einen von uns seitens des Herrn Prof. Kolbe freundlichst übersandte Zuschrift, dass Dieser sich ebenfalls mit Untersuchungen über die Nitroverbindungen der Fettreihe beschäftigt. Dem Schreiben war der Separatabdruck einer vorläufigen Mittheilung aus einem demnächst erscheinenden Hefte des Journals für praktische Chemie beigelegt, aus welcher hervorgeht, dass Herr Prof. Kolbe diese Untersuchungen in Gemeinschaft mit fünf Schülern fortführt, und da dieselben zum Theil Verbindungen betreffen, die wir ebenfalls bereits dargestellt hatten und andern Theils darzustellen eben beschäftigt sind, so erlauben wir uns, das seither von uns Festgestellte schon jetzt zur Kenntniss zu bringen.

*) Lindenmeyer, J. pr. Chem. XC, S. 321.

Metallderivate des Nitroäthans.

Die Nitroverbindungen der Fettreihe unterscheiden sich in Bezug auf ihre Constitution in einem Punkte wesentlich von denen der aromatischen Reihe: sie enthalten Wasserstoff und die Nitrogruppe an demselben Kohlenstoffatome, während eine derartige Nähe von H und NO_2 bei den aromatischen Verbindungen naturgemäss unmöglich ist; demgemäss ist selbst in den höchstnitrierten aromatischen Kohlenwasserstoffen kein Wasserstoffatom durch Metalle vertretbar, wie etwa im Nitroform oder der Knallsäure. In der Fettreihe genügt dagegen bereits der Eintritt einer Nitrogruppe, um einem Kohlenwasserstoff das Verhalten einer schwachen einbasischen Säure beizulegen.

Wie wir schon mitgetheilt haben, löst sich das Nitroäthan in Kalilauge auf und wird durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. Die aus der alkalischen Lösung abgeschiedene Substanz stimmt im Siedepunkt, der bei 112° gefunden wurde, und allen Eigenschaften völlig mit der ursprünglichen Substanz überein. Auch Ammoniak löst die Substanz, allein, wie es scheint, unter tieferer Zersetzung. Es ist indessen ausserordentlich leicht, die Metallderivate des Nitroäthans rein darzustellen, und zwar kann dies auf zweierlei Art geschehen: entweder man behandelt das mit trockenem Benzol verdünnte Nitroäthan mit Natriumscheiben, welche sich unter stürmischer Gasentwicklung in ein weisses Pulver verwandeln, das man nur mit Aether auszuwaschen braucht, um es völlig rein zu erhalten; oder man versetzt das Nitroäthan mit alkoholischer Natronlauge, wobei es sogleich unter Erwärmung zu einer weissen Salzmasse erstarrt, welche auf dem Filter mit absolutem Alkohol ausgewaschen und im Wasserbade getrocknet wird. Die letztere Darstellungsmethode erlaubt, das Natriumnitroäthan ohne die mindeste Schwierigkeit und in jeder Menge darzustellen und ist gleichzeitig eine empfindliche Reaction auf das Nitroäthan, da die Natriumverbindung in kaltem Alkohol nur wenig löslich ist und das Nitroäthan daher selbst in sehr kleinen Mengen noch mit alkoholischer Natronlauge einen Niederschlag giebt. Das Natron darf nicht durch Kali ersetzt werden, selbst concentrirte alkoholische Kalilauge giebt mit Nitroäthan keinen Niederschlag, ebenso wenig alkoholisches Ammoniak.

Die Zusammensetzung des im Wasserbade und schliesslich über Schwefelsäure getrockneten Niederschlages entspricht der Formel $\text{C}_2\text{H}_4\text{NaNO}_2$; es ist also 1 Wasserstoffatom des Nitroäthans durch Natrium ersetzt:

Berechnet.	Gefunden.		
Na: 23,71	23,72	23,42	23,66

Analyse I und II wurden mit der mittelst Natrium, III mit der mittelst alkoholischer Natronlauge dargestellten Substanz ausgeführt.

Das Salz bildet ein weisses, leichtes, anscheinend amorphes Pulver, welches beim Erhitzen wie Schiefsbaumwolle verpufft. Es explodirt indessen erst in ziemlich hoher Temperatur (oberhalb 100° C.), und wenn wir bei der Entdeckung desselben eine heftige Explosion beobachteten (diese Berichte V, S. 405), so war diese wohl durch eine Beimischung von metallischem Natrium veranlasst. In Wasser ist das Salz ausserordentlich leicht löslich und an feuchter Luft zerfliesst es rasch. Säuren scheiden aus der Lösung Nitroäthan ab. In Alkohol ist das Salz, wie erwähnt, sehr schwer löslich, in vielem Alkohol löst es sich auf und scheidet sich beim Verdunsten über Schwefelsäure in Aggregaten von wenig charakteristischer Form ab, die an der Luft alsbald zerfliessen.

Die wässrige Lösung des Natriumnitroäthans wird durch Chlorbarium und essigsäures Blei nicht gefällt. Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt einen missfarbig grauen, salpetersaures Silber einen weissen käsigen Niederschlag, der aber schon nach wenigen Momenten dunkelbraun und alsbald durch Silberabscheidung völlig schwarz wird, so dass wir von der Analyse abstehen mussten. Kupfervitriol erzeugt eine tief grüne, Eisenchlorid eine blutrothe Lösung. Ein ausserordentlich schönes und beständiges Doppelsalz wird mit Quecksilberchlorid erhalten. Setzt man Sublimatlösung zu einer concentrirten wässrigen Lösung von Natrium-Nitroäthan, so trübt sich die Flüssigkeit und erstarrt nach einigen Augenblicken zu einem, aus weissen Nadeln bestehenden Krystallbrei, welcher mit kaltem Wasser, worin die Krystalle nur wenig löslich sind, ausgewaschen wird. Diese Substanz besitzt die Formel $\text{Hg Cl C}_2 \text{H}_4 \text{NO}_2$, und ist daher entweder als:



aufzufassen:

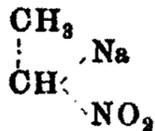
	Berechnet.	Gefunden.
Hg:	64,62	64,77
Cl:	11,47	11,18

In vielem Wasser löst sich die Verbindung, und die Lösung scheidet auf Zusatz von Säuren Nitroäthan ab.

Das Natrium-Nitroäthan wird, wie wir hoffen, der Ausgangspunkt zur Darstellung einer grossen Anzahl interessanter Verbindungen sein. Fügt man zu seiner wässrigen Lösung eine Lösung von Jod in Jodkalium, so findet momentane Entfärbung statt und es scheidet sich ein sehr schweres, jodhaltiges Oel ab, welches Monojodnitroäthan, $\text{C}_2 \text{H}_4 \text{JNO}_2$ zu sein scheint. Wir sind damit beschäftigt, grössere Mengen davon zu bereiten, um dasselbe durch Einwirkung von feuch-

tem Silberoxyd in Nitro-Aethylalkohol überzuführen. — Chlorkohlensäureäther wirkt auf Natrium-Nitroäthan lebhaft ein und wir denken, so Nitropropionsäureäther zu erhalten. Durch Behandlung mit Säurechloriden hoffen wir die Synthese nitrirter Ketone bewirken zu können, während die Einwirkung von Jodmethyl und Jodäthyl zu den Nitroderivaten höherer Kohlenwasserstoffe zu führen verspricht.

Was die Constitution des Natrium-Nitroäthans betrifft, so unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass die Nitrogruppe und das Natriumatom sich an demselben Kohlenstoffatom befinden, wie die Formel:



ausdrückt.

Die Darstellung eines Azoäthans aus Nitroäthan ist uns bisher nicht gelungen. Als wir eine Lösung von Nitroäthan in Kalilauge mit der erforderlichen Menge Natriumamalgam behandelten, wurde auffallenderweise, nachdem das Amalgam zergangen war, durch Säure unverändertes Nitroäthan abgeschieden; wir wollen indessen bemerken, dass sich beim Ansäuern ein äusserst stechender, zu Thränen reizender Geruch bemerklich machte, den wir schon öfter beim Arbeiten mit Nitroäthan beobachtet haben, über dessen Ursache wir indessen bisher im Unklaren sind.

Mit Schwefelkalium liefert Nitroäthan ein merkaptanartig riechendes Oel.

Nitromethan.

Unmittelbar nachdem wir das Nitroäthan dargestellt hatten, haben wir auch die Darstellung des nitrirten Grubengases ausgeführt, doch haben wir dasselbe in unserer Abhandlung, da wir es noch nicht näher untersucht haben, nicht beschrieben. Auch heute erwähnen wir dasselbe nur, weil nach der oben citirten Mittheilung Hr. Prof. Kolbe diesen Körper ebenfalls auf anderem Wege dargestellt hat. Wir wollen vorläufig nur bemerken, dass salpetrigsaures Silber auf Jodmethyl noch heftiger einwirkt, als auf Jodäthyl, und dass das so entstehende Nitromethan ein in Wasser untersinkendes, eigenthümlich riechendes Oel bildet, welches bei 99° siedet und sich dem Nitroäthan sehr ähnlich verhält. Es zeigt ebenfalls das Verhalten einer schwachen Säure, mit alkoholischer Natronlauge erstarrt es unter Erwärmung zu einem, aus freien, durchsichtigen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Die Natriumverbindung hat die Formel $\text{CH}_2 \cdot \text{NaNO}_2$ (Na: berechnet 27,71, gefunden 27,72). Sie zersetzt sich beim Erhitzen weit weniger heftig, als die Aethanverbindung und ist an der Luft nicht zerfliesslich. In Wasser gelöst, giebt sie mit Metallsalzen

sehr charakteristische Fällungen: Bleiacetat giebt einen weissen, Quecksilberchlorid einen hellgelben, salpetersaures Quecksilberoxydul einen schwarzflockigen Niederschlag; salpetersaures Silber eine gelbe, fast momentan sich schwärzende Fällung, Eisenchlorid einen dunkelbraunrothen, Kupfervitriol einen schönen blattgrünen Niederschlag.

Wird Nitromethan mit alkoholischem Kali versetzt, so geräth die Mischung in's Sieden und scheidet eine schwarzbraune Masse ab.

Die Einwirkung von Jodmethyl auf salpetersaures Silber verläuft übrigens insofern anders, als die von Jodäthyl, als hier nicht eine gewisse Menge Jodmethyl unzersetzt bleibt, sondern das Produkt ohne Weiteres fast völlig jodfrei ist; auch die Bildung von gewöhnlichem Methylnitrit (Siedepunkt — 12°) haben wir in diesem Falle nicht beobachtet.

Wir haben uns eine grosse Quantität der Natriumverbindung des Nitromethans bereitet, da wir hoffen, dieselbe durch Behandlung mit Chlorkohlensäureäther in Nitroessigsäureäther überführen zu können. Betreffs der Nitroessigsäure, zu deren Darstellung wir schon seit längerer Zeit Versuche anstellen (vgl. diese Berichte V, S. 205) wollen wir bemerken, dass Chloressigäther auf salpetersaures Silber nicht einwirkt, dass indessen bei Anwendung des von Perkin und Duppa entdeckten Jodessigäthers, welchen wir aus Chloressigäther und Jodkalium bereitet haben, Einwirkung stattfindet; wir versuchen sowohl nach diesem als dem zuvor angedeuteten Verfahren, die Nitroessigsäure darzustellen.

Es ist auffallend, dass das Nitropentan, $C_5H_{11}NO_2$, das wir früher*) beschrieben haben, keine sauren Eigenschaften besitzt, möglicher Weise enthält es die Gruppe CNO_2 in Verbindung mit 3 Kohlenstoffatomen, so dass sich kein H-Atom in unmittelbarer Nähe der Nitrogruppe befindet; wenigstens erscheint eine solche Annahme nicht unmöglich nach den Beobachtungen Linnemann's über die Bildung der Essigäther aus Jodüren.

Wir setzen diese Untersuchungen fort und denken demnächst die Einwirkung von salpetersaurem Silber auf Metylenjodid, Dinitrojodbenzol und Benzyljodür zu untersuchen.

Stuttgart, I. chem. Laboratorium des Polytechnikums,
Juni 1872.

*) Diese Berichte V, S. 208.

137. Alexander Müller: Ueber salzsaure Thonerde des Handels.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Seit einigen Monaten wird in England und von da aus durch die ganze civilisirte Welt für ein neues Desinfectionsmittel, welches wesentlich aus Aluminiumchlorid besteht, starke Reclame gemacht und dasselbe hauptsächlich in flüssiger Form: „Chloralum“ schlechweg und in Pulverform als „Chloralumpowder“, nebenbei aber auch als „Chloralumwolle“ und „Chloralumwatte“ ausboten.

Durch die Güte des Hrn. Commerzienrath E. Schering hier bin ich in den Besitz authentischer Proben, sowohl der Lösung als des Pulvers gekommen; ich habe dieselben analysirt und theile nun die Ergebnisse mit.

A. Chloralum

zeigte sich als eine dünne Flüssigkeit von hell ögelber Farbe, von schwachem, an rohe Salzsäure erinnernden Geruch und von mässig starker Acidität; als Zusammensetzung ergab sich:

16,0	Procent Chloraluminium,
1,7	- Chlorcalcium (bezügl. -Magnesium),
0,1	- schwefelsaure Alkalien,
1,2	- Salzsäure,
<hr/>	
19,1	Procent gelöste Bestandtheile wasserfrei,
80,9	- Wasser
<hr/>	
100,0	Procent Summa.

Das vorhandene Chloraluminium (16 Procent der Lösung) entspricht einem Gemenge von 21 Procent Chlornatrium mit

17½	Procent wasserfreier schwefelsaurer Thonerde,
oder 40	- krystallisirter
oder 57	- Kalialaun.

B. Chloralumpowder

zeigte sich als eine weisse, lockere, chlorkalkähnliche aber geruchlose Masse.

Nach der Analyse berechnet sich folgende Zusammensetzung:

20,9	Procent Wasser,
40,7	- löslich in Wasser, nämlich:
	13,4 Procent Chloraluminium,
	4,1 - schwefelsaure Thonerde,
	9,1 - schwefelsaurer Kalk,
	14,1 - schwefelsaures Natron,
15,5	- in Salzsäure lösliche Thonerde,
22,9	- unlöslich in Salzsäure, nämlich:
	13,5 Procent Kaolin, wasserfrei,
	9,4 - freie Kieselsäure,
<hr/>	
100,0	Procent Summa.

Fluor und Phosphorsäure fand sich nicht vor.

Zweifelsohne stehen das flüssige und das feste Chloraluminiumpräparat in einem engen genetischen Zusammenhang und ebenso sicher dürften beide als technische Nebenprodukte anzusprechen sein. Nach den accessorischen Bestandtheilen zu urtheilen möchte ich dieselben nicht für Nebenprodukte der Thonerdeindustrie als vielmehr der Sodaindustrie halten, und zwar erzeugt zur Verwerthung der Salzsäure.

Ihre Herstellung könnte in folgender Weise geschehen. Rohe, aber ziemlich eisenfreie Salzsäure lässt man unmittelbar auf schwach gerösteten Porzellanthon einwirken. Die resultierende concentrirte Lösung ist das flüssige Chloraluminium. Das ungelöste wird unter Zusatz von etwas Chlornatrium und Schwefelsäure oder dem Rectificationsrückstand der rohen Salzsäure bei gelinder Hitze getrocknet und ist das Chloraluminiumpulver.

138. L. Carius: Ueber Absorption von Ozon in Wasser.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 15. Juni.)

Die Frage, ob Ozon von reinem Wasser in nachweisbarer Menge gelöst oder, besser gesagt, absorbirt werde, scheint als bisher ganz unentschieden betrachtet werden zu müssen, da von vielen Chemikern mehr oder weniger bestimmt behauptet ist, das Ozon sei „unlöslich“ in Wasser. Dass das Ozon vom Wasser absorbirt werde, ist besonders von Soret*) angedeutet; ich habe nie daran gezweifelt, dass dieses in messbarem Verhältniss geschehe, und zwar, weil bisher von keinem Gase bekannt geworden ist, dass es (bei sorgfältiger Prüfung) nicht in messbarer Menge vom Wasser absorbirt würde.

Leitet man ozonhaltiges Sauerstoffgas bei niederer Temperatur in reines Wasser in einem nicht zu weitmündigen Gefässe, so nimmt das Wasser allmählig den charakterischen Geruch des Ozons an und giebt alle die gewöhnlichen analytischen Reaktionen des Ozons. Indessen nur, wenn das Gas nicht gar zu arm an Ozon war, lässt sich diese Beobachtung machen; mir war z. Th. die Thatsache schon seit Jahren bekannt, indem ich bei der Darstellung größerer Mengen ozonhaltigen Sauerstoffs nach der Methode von Soret für die Zwecke der Vorlesung oft Gelegenheit hatte, sie zu beobachten. Für den vorliegenden Zweck handelte es sich vor Allem darum, nachzuweisen, dass das von Wasser Aufgenommene wirklich Ozon

*) Compt. rend. 56, 890.

sei, und dass nicht Wasserstoffsperoxyd oder salpetrige Säure die Veranlassung der auf Ozon deutenden Reaktionen sei.

Zur Darstellung des Ozons bediente ich mich der vortrefflichen Methode von Soret*), durch Electrolyse abgekühlter verdünnter Schwefelsäure unter Anwendung von Platiniridium-Dräthen als Electroden. Ueber den Gehalt des erhaltenen Sauerstoffs an Ozon werde ich unten noch einige Bestimmungen geben. Die Darstellung des Ozonwassers, der Absorption von Ozon (und Sauerstoff) in reinem Wasser, geschah für diesen Zweck so völlig in der unten für den Zweck der quantitativen Bestimmungen beschriebenen Weise, dass ich hier nichts weiter darüber anzuführen brauche, als dass auch hier das absorbirende Wasser die Temperatur $+0,5$ bis 3° besass, das Einleiten etwa 2 Stunden lang fortgesetzt, und durch Einsetzen des Glasstöpsels unter Verdrängung zugleich von etwas Wasser für sichere Entfernung alles nicht absorbirten Ozons gesorgt wurde. — Die Prüfung dieses Ozonwassers gab nun folgende Resultate:

1) Die Flüssigkeit zeigte stark und unverkennbar rein den so charakteristischen Geruch nach Ozon.

2) Auf Zusatz von Jodkaliumlösung zu dem Wasser färbte es sich von freiem Jod direct deutlich braungelb, und der weitere Zusatz von Stärkelösung brachte eine so intensive Bläuung hervor, dass nach einiger Zeit ein starker blauer Absatz entstand. — Wurde ferner das Ozonwasser umgekehrt zu der Jodkalium-Stärke-Lösung gesetzt, so konnte die erst entstandene Bläuung durch weiteren Zusatz von Ozonwasser leicht wieder vollkommen zum Verschwinden gebracht werden; ebenso wurde eine wässrige Lösung von Jod leicht durch das Ozonwasser entfärbt, indem in beiden Fällen das Ozon eine Oxydation des Jodes zu Jodsäure bewirkte. —

Setzt man zu dem Ozonwasser in geschlossenem Gefässe etwas Thalliumoxydulösung, so entsteht nach einiger Zeit (bei concentrirtem Wasser schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde, bei verdünntem langsamer) die Abscheidung von braunem flockigem Thalliumoxyd, dessen Natur auch noch durch Sammeln und weitere Prüfung sicher gestellt wurde. —

Das Ozonwasser entfärbt in energischer Weise Indigo und Lacmus und färbt Guajactinktur tief blau.

3) Lässt man Ozonwasser an der Luft stehen, so verliert es sehr bald seinen Geruch und die intensive Wirkung auf die genannten Reagentien, so dass besonders beim Durchleiten von Luft oder gelinden Erwärmen bald alles Ozon verschwunden ist. — Zur Prüfung der aus dem Wasser entweichenden Gase wurde aus ganz gefüllten Cylindern etwas Wasser entleert, und dieselben dann geschlossen. In dem auf diese Weise im Cylinder entstandenen Gemenge von Luft

*) Compt. rend. 56, 890.

mit dem Gase aus der Flüssigkeit konnten alle Reaktionen angestellt werden, welche gewöhnlich zur Nachweisung des Ozons benutzt werden. So wurde Jodkaliumstärke-Papier sogleich und intensiv gebläut, Manganoxydul- und Blei-Papier unter Bildung der Superoxyde bald gebräunt, und bei Thalliumoxydul-Papier trat nach $\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden in den mehrfachen Versuchen stets deutliche, meist starke Bräunung unter Bildung von Thalliumoxyd ein.

Bringt man in eine mit möglichst concentrirtem Ozonwasser ganz gefüllte Flasche Blattsilber und sorgt dafür, dass das Silber vollständig von Wasser bedeckt ist, so kann man eine solche Flasche lange stehen lassen, ohne dass das Silber verändert wird, oder das Ozon verschwindet. Wenn dagegen in dem Gefässe ein kleiner freier Raum war, in welchem das Blattsilber an der Wand haftete, so gelang es mir bei 2 Versuchen, eine wenn auch nicht bedeutende so doch deutlich wahrnehmbare Schwärzung des Silbers, also Bildung von Silbersuperoxyd, zu erhalten. Im einen Falle war das Ozonwasser, wie oben genannt, selbst dargestelltes, im andern das käufliche, wovon ich unten zu sprechen habe; in beiden Fällen stellte sich die Schwärzung erst nach einigen Tagen ein. In zwei andern Versuchen mit selbst dargestelltem Ozonwasser gelang die Bildung von Silbersuperoxyd nicht.

Das im Vorhergehenden beschriebene Verhalten der durch Einleiten von ozonhaltigem Sauerstoff in reines Wasser erhaltenen Flüssigkeit beweist völlig sicher, dass dieselbe Ozon in nicht sehr geringer Menge absorhirt enthält. Der Geruch der Flüssigkeit, die directe Abscheidung von Jod aus Jodkalium und die Oxydation des Jodes zu Jodsäure, die Bildung von Thalliumoxyd aus Thalliumoxydul dürfen wohl als vollkommen entscheidend in dieser Frage angesehen werden, ganz abgesehen von der Bildung von Silbersuperoxyd, die nur in besonders günstigen Fällen zu gelingen scheint. — Es war nun aber noch der directe Nachweis zu liefern, dass in einer solchen Absorption von Ozon in Wasser nicht auch Wasserstoffsuperoxyd und salpetrige Säure vorhanden seien, obgleich die Anwesenheit beider sehr unwahrscheinlich war, da eine Bildung von Wasserstoffsuperoxyd hier kaum anzunehmen, und eine solche von salpetriger Säure nur aus einem Gehalt des Wassers vor der Absorption an Ammoniak stammen könnte, die salpetrige Säure aber durch das ja reichlich vorhandene Ozon in Salpetersäure übergeführt sein würde.

Blaues, sehr empfindliches Lacmuspapier wurde von frisch bereitetem Ozonwasser in etwa $\frac{1}{2}$ Stunde entfärbt. Dabei zeigte sich gegen Ende stets ein Farbenton, der einer undeutlichen Röthung durch Säure wenigstens verglichen werden kann. Ich liess daher sorgfältig bereitetes Ozonwasser, in offenem Cylinder sorgfältig vor Staub und Ammoniakgas geschützt, stehen, bis dasselbe nach einigen

Tagen nicht mehr auf Jodkaliumstärkelösung einwirkte, und prüfte nun die Reaction dieses Wassers auf Lacmuspapier; dasselbe veränderte die Farbe von sehr empfindlichem blauem Lacmuspapier durchaus nicht.*)

Um die Prüfung auf Wasserstoffsperoxyd anzustellen, wurde das Einleiten des ozonhaltigen Sauerstoffs länger als für die andern Versuche, einmal sogar 12 Stunden, fortgesetzt. Dieses stark mit Ozon beladene Produkt wurde durch Schütteln mit reinem Aether und kleinen Mengen sauren chromsauren Kaliums geprüft, aber bei mehrfachen Versuchen ohne die geringste Bläuung des Aethers wahrnehmen zu können. Ferner erwärmte ich diese Flüssigkeit im offenen Becherglase auf 30 bis 40°, bis nach $\frac{1}{2}$ bis 1 Stunde eine Probe die Jodkaliumstärkelösung nicht mehr bläute, und prüfte nun mit letzterer unter Zusatz von etwas Eisenvitriollösung. Auch auf diesem Wege konnte keine Spur von Wasserstoffsperoxyd aufgefunden werden.

Durch diese letztgenannten Versuche ist, glaube ich, sicher entschieden, dass die hier benutzte Ozonlösung allein Ozon (und Sauerstoff) aber keine nachweisbaren Mengen Wasserstoffsperoxyd oder salpetrige Säure enthielt. Ferner kann man wohl sagen, dass auch auf beliebig anderem Wege dargestelltes ozonhaltiges Sauerstoffgas, wenn es rein ist, mit Wasser eine Absorption erzeugt, die frei von den genannten beiden Körpern sein muss.

Bei einem Versuch zur Bestimmung der Absorptionsgrösse des Ozons handelt es sich um ein Gemenge zweier Gase, so dass die Methode, ein gemessenes Volumen des Gases mit einem gemessenen des Wassers in Berührung zu bringen, und aus den Beobachtungen auf dem von Bunsen **) angegebenen Wege die Absorptionsgrösse des Ozons zu berechnen, hier leider kaum in Frage kommen kann. Ich habe daher versucht die Zweite einzuschlagen, wonach ein möglichst (unendlich) grosses Volumen des Gasgemisches durch die Flüssigkeit geleitet wird, und weiter das absorbirte Ozon auf chemischem Wege bestimmt. Leider mangeln aber auch für diese Methode die für exacte Resultate erforderlichen Bedingungen. Nach allen bekannten Methoden kann man das Ozon nur mit sehr viel Sauerstoff gemengt darstellen; dadurch wird aber, selbst wenn der Absorptionscoefficient des Ozons für den mittleren Druck relativ gross wäre, die unter dem partiaren Drucke des Ozongases davon absorbirte Menge sehr klein. Man ist daher genöthigt, grosse Volumina Wasser zur Absorption anzuwenden, damit die Bestimmung der Ozonmenge hinreichend genau ausfällt, und demgemäss natürlich auch

*) Auch salpetrigsaures Ammonium war nicht vorhanden, da Jodkaliumstärke auch nach Zusatz von Salzsäure nicht gebläut wurde.

**) Gasometrische Methoden. S. 136 u. f.

grosse Volumina ozonhaltigen Sauerstoffs durch erstere hindurchzuleiten. Keine der bekannten Methoden zur Darstellung liefert auch nur annähernd ein hinreichend constant zusammengesetztes Gemisch von Ozon und Sauerstoff auf einige Zeitdauer. Es scheint daher mit den bekannten Mitteln unmöglich zu sein, exacte Bestimmungen des Absorptionscoefficienten des Ozons anzustellen. In diesem Sinne sind denn auch die unten mitgetheilten Versuchsergebnisse aufzufassen; sie sollen nicht zur Ableitung des Absorptionscoefficienten dienen, sondern nur einen Anhalt für die Beurtheilung der Quantität von Ozon, die unter den gegebenen Umständen vom Wasser absorbirt wird, geben.

Die Darstellung des ozonisirten Sauerstoffs geschah, wie oben erwähnt, nach der Methode von Soret. Der positive Poldraht befand sich in einer etwa 0^m,20 bis zur beginnenden Verengung in der verdünnten Schwefelsäure eingetauchten und also damit gefüllten Glocke von 0^m,02 Durchmesser, wodurch es möglich wurde, das Gas in höhere Flüssigkeitsschichten einströmen zu lassen. An diese Glasglocke war das Gasleitungsrohr angelöthet, dasselbe ist M-förmig und der mittlere Theil passend zu Kugeln aufgeblasen, die mit etwas Wasser gefüllt, zur völligen Befreiung des Gasgemenges von der überspritzenden Flüssigkeit dienen. Ausser den beiden Poldrähten war in dem als Zersetzungszelle dienenden Glasylinder noch ein Thermometer eingefügt. Bei allen Versuchen war die Zersetzungszelle in Eis eingesetzt, und die Temperatur im Innern schwankte von + 0,5 bis 3°. Der Ozongehalt des so erhaltenen Gases ist nicht constant, wie schon Soret fand; die folgenden beiden Bestimmungen sind festgestellt, indem das Gas in einem ganz in das in einer geräumigen Glaswanne befindliche, destillirte Wasser eingetauchten Cylinder aufgefangen wurde, in welchen eine mit Jodkaliumlösung gefüllte zugeschmolzene Glaskugel eingelegt war. Nach Beendigung der Füllung wurde der Glasstöpsel des Cylinders unter Wasser unter möglichster Vermeidung einer Aenderung von Druck und Temperatur eingeschoben, durch starkes Schütteln die Jodkaliumkugel zerschellt, und das Ozon absorbirt, worauf der Inhalt des Cylinders der Titrirung nach der Methode von Bunsen unterworfen wurde. Ich erhielt folgende Resultate:

	Vol.	° C.	Barom.	Wasserdruck	Vol. bei 0° u. 0,76	α	w	t	t'
Vers. 1	71,3	19,0	0,7385	0,120	64,12	0,00104	1	69,4	62,9
Vers. 2	71,5	19,0	0,7382	0,124	64,30	0,00104	1	66,9	58,4

Daraus ergibt sich:

Vers. 1 . . . 0,929 Vol. P. C. Ozon (O₃).
 Vers. 2 . . . 1,211 - - - - -

Die Absorptionsversuche stellte ich so an, dass das Gas in einem mit Wasserstoff ganz gefüllten Cylinder eingeleitet wurde, auf dessen obern Rand eine aufgeschliffene Glasplatte gelegt war, um so den Zutritt der Luft zu verhindern; die Temperatur wurde bei allen Versuchen bei $+2$ bis 4° erhalten und der Gasstrom 2 bis 3 Stunden lang so unterhalten, dass mindestens auf jede Secunde eine starke Blase kam. Nach Beendigung des Versuches wurde der Glasstöpsel auf den noch im Eise stehenden Cylinder gesetzt, und so unter Verdrängen des Ueberschusses ein genaues Maass der Flüssigkeit gewonnen, der Stöpsel darauf wieder vorsichtig gehoben, sofort mit Jodkaliumlösung übergossen und diese in den Cylinder fliessen gelassen, auf den Rand desselben die Glasplatte aufgelegt und nach vollständiger Mischung der Jodkaliumlösung mit der Absorptionsflüssigkeit, die Titrirung des freien Jodes nach Bunsen ausgeführt.

Folgende sind so erhaltene Resultate:

	Wasser-Vol.	α	w	t	t'	Gefund. Ozon	$^{\circ}$ C.	Barom.
Vers. 1	73,5 Cbc.	0,00104	1	49,6	45,5	0,00081	+ 1—2,5	0,7365 ^m
Vers. 2	73,5 -	—	1	55,0	51,6	0,00067	+ 0,5—2,0	0,7390
Vers. 3	73,5 -	—	1	81,9	78,8	0,00061	+ 1—3,2	0,7426

1000 Cbc. Wasser haben daher in diesen drei Versuchen unter den angegebenen Umständen neben Sauerstoff absorbirt:

Vers. 1 . . . 0,0109 Grm. Ozon = 5,11 Cbc. bei 0° und $0^{\circ},76$,
 - 2 . . . 0,0091 - - = 4,24 - - - - -
 - 3 . . . 0,0083 - - = 3,86 - - - - -

Aus diesem Befunde geht hervor, dass die Absorptionsgrösse des Ozons eine recht erhebliche sein muss, da der partiare Druck, unter dem es absorbirt wurde, ja ein so sehr kleiner war. Die Differenzen der drei Resultate sind wenigstens nicht grösser, als aus dem Mangel der Vorbedingungen für exacte Resultate erwartet werden musste.

Ich schliesse diese Mittheilung mit einer kurzen Angabe über das käufliche sog. Ozonwasser, und zwar das aus der Fabrik der HH. Krebs, Kroll & Co. zu Berlin, dessen Prüfung ich auf Verwendung des pract. Arztes Hrn. Dr. Lender übernahm.

Dieses Ozonwasser zeigte bei der qualitativen Prüfung vollstän-

dig dasselbe Verhalten, wie ich im Eingange für das von mir dargestellte beschrieb, und wurde also als eine Absorption von Ozon (und Sauerstoff) ohne nachweisbare Mengen von salpetriger, Salpetersäure oder Wasserstoffsperoxyd erkannt.

Die quantitative Bestimmung gab mit zwei Proben verschiedener Sendungen folgende Resultate:

	Wasser-Vol.	α	w	t	t'	Gefund. Ozon
Vers. 1	319,0 Cbc.	0,00104	1	52,0	36,5	0,00305
Vers. 2	325,0 -	—	1	47,4	33,0	0,00283

1000 Cbc. dieses käuflichen Ozonwassers enthielten daher:

Vers. 1 . . . 0,00955 Grm. Ozon = 4,45 Cbc. bei 0° und 0°,76,
 - 2 . . . 0,00871 - - = 4,06 - - - -

139. A. W. Hofmann und A. Geyger: Ueber einige von den aromatischen Azodiaminen abstammende Farbstoffe.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CVII; in der Sitzung vom 13. Mai vorgetr. von Hrn. A. W. Hofmann.)

II. Safranin.

Während wir mit den blauen Farbstoffen beschäftigt waren, welche sich durch die Einwirkung der aromatischen Monamine auf das Azodiphenyldiamin bilden, wurde unsere Aufmerksamkeit einem schönen rothen Theerpigmente zugelenkt, welches schon seit mehreren Jahren unter dem Namen Safranin im Handel vorkommt und sich nachgerade als Surrogat für Safflor in der Baumwollen- und Seidenfärberei eingebürgert hat. Das Safranin ist bis jetzt einer eingehenden Prüfung nicht unterworfen worden und da dieser wichtige Farbstoff, soweit die allerdings sehr unvollständigen Angaben über seine Darstellung reichen, ebenfalls von den aromatischen Azodiaminen abzustammen schien, so haben wir denselben mit in den Kreis unserer Untersuchungen gezogen.

Ausgangspunkt unserer Arbeit war die Substanz, wie sie im Handel vorkommt. In grösserer Menge ist sie von der Firma Tillmanns in Crefeld bezogen worden. Eine andere Probe von Safranin hat uns Hr. Dr. J. Wolf freundlichst zustellen wollen, eine dritte endlich verdanken wir unserem Freunde Hrn. Charles Girard in Paris. Die beiden erstgenannten Proben wurden uns als fabrikmässig

erhaltene Produkte bezeichnet. Die letztgenannte war von Hrn. Girard selbst dargestellt worden.

Das Safranin kommt im Handel entweder in fester Form oder als *Pâte* vor. In fester Form bildet es ein gelbrothes Pulver, in welchem die Untersuchung neben reichlichen Mengen von kohlensaurem Kalk und Kochsalz das Chlorhydrat einer färbenden Base zu erkennen giebt.

Aus dem rohen Safranin lässt sich mit Leichtigkeit der eigentliche Farbstoff abscheiden. Man braucht nur das Handelsprodukt mit siedendem Wasser zu erschöpfen; beim Erkalten des Filtrats scheidet sich eine undeutlich krystallinische Substanz ab, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser beim Verbrennen keinen feuerbeständigen Rückstand mehr hinterlässt. Bei diesen Operationen erleidet aber das Salz zusehends Veränderung; mit jeder Krystallisation wird es löslicher und minder krystallinisch. Diese Veränderungen werden durch das Austreten von Salzsäure aus dem Salze bedingt. In der That zeigten die in successiven Krystallisationen erhaltenen Produkte einen sich stetig verringern den Chlorgehalt; so enthielt das Produkt der dritten 8.48 p. C., das der vierten Krystallisation nur 7.46 p. C. Chlor. Auch entstand auf Zusatz von Salzsäure zu den Mutterlaugen alsbald wieder eine krystallinische Fällung. Diese Unbeständigkeit des Chlorhydrats, und, wie schon jetzt bemerkt werden mag, der Safranin-Salze im Allgemeinen hat der Untersuchung dieser Körper grosse Schwierigkeiten in den Weg gelegt und namentlich auch die Schärfe der analytischen Resultate wesentlich beeinträchtigt. Um ein normales Salz zu erhalten, musste die siedende Flüssigkeit bei der letzten Krystallisation stets mit Salzsäure angesäuert werden.

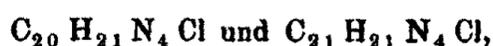
Chlorhydrat des Safranins. Beim Erkalten der mit Salzsäure versetzten Lösung scheidet sich das Chlorhydrat in feinen Krystallen von röthlicher Farbe ab; eine nicht unerhebliche Menge aber bleibt in der Flüssigkeit gelöst. Wie in reinem Wasser löst sich das Salz auch in Alkohol, in der Wärme viel reichlicher als in der Kälte; in Aether ist es unlöslich, ebenso in concentrirten Salzlösungen. Die Alkohol-lösung hat wie die wässerige eine intensiv rothgelbe Farbe; sie zeigt eine eigenthümliche Fluorescenz, welche einigermaassen an die des Magdalaroths erinnert. Auf Zusatz von Aether wird die alkoholische Lösung gefällt.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes hat zu folgenden Zahlen geführt:

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
C	68.82	—	—	68.23	—	—	—	—	—	68.51	—	—
H	6.09	—	—	6.15	—	—	—	—	—	6.21	—	—
N	—	15.34	—	—	15.04	—	15.14	—	—	—	—	—
Cl	—	—	10.23	—	—	10.35	—	9.88	9.90	—	9.60	10.01

Noch mag bemerkt werden, dass die Präparate, welche zu diesen Analysen gedient haben, Produkte sechs verschiedener Darstellungen waren. Die Versuchs-Zahlen I—III, IV—VI, VII—VIII, IX, X—XI und endlich XII beziehen sich je auf eine Darstellung.

Au diesen Zahlen lassen sich zwei Formeln berechnen, nämlich



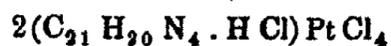
deren berechnete Werthe nahezu gleich gut mit den gefundenen Mittelzahlen übereinstimmen, wie aus folgender Zusammenstellung erhellt:

	Theorie.			Theorie.		Mittel der Versuche.
C ₂₀	240	68.09	C ₂₁	252	69.14	68.52
H ₂₁	21	5.96	H ₂₁	21	5.76	6.15
N ₄	56	15.88	N ₄	56	15.36	15.17
Cl	35.5	10.07	Cl	35.5	9.74	9.98
	352.5	100.00		364.5	100.00	99.82

Wir waren Anfangs unschlüssig, welcher von diesen beiden Formeln der Vorzug einzuräumen sei. Die Annahme von 20 Kohlenstoffatomen in dem Moleküle des Farbstoffs hatte etwas Verlockendes, allein die Werthe der zweiten Formel schmiegen sich offenbar den Versuchszahlen besser an. Es waren zumal die niedrigen Stickstoffzahlen, während doch die volumetrische Methode stets einen Ueberschuss ergibt, welche die Wahl der zweiten Formel geboten haben würden, selbst wenn die später zu erwähnenden Versuche über die Darstellung nicht weitere Anhaltspunkte für dieselbe geliefert hätten.

Platinsalz des Safranins. Die bei der Untersuchung des Chlorhydrats erhaltenen Zahlen werden durch die Analyse des Platinsalzes bestätigt. Letzteres erhält man durch Fällung einer warmen Lösung des salzsauren Salzes mit einem Ueberschuss von Platinchlorid und Auswaschen mit verdünnter Salzsäure, weil reines Wasser eine zersetzende Wirkung übt. Das Platinsalz bildet ein krystallinisches gelbrothes Pulver, welches in Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich ist.

In Wasser suspendirt und bei der Siedetemperatur mit Schwefelwasserstoff behandelt, liefert es langsam Platinsulfid, während unverändertes Chlorhydrat in Lösung geht. Die Analyse eines bei 100° getrockneten Salzes führte zu Zahlen, welche der Formel



entsprechen.

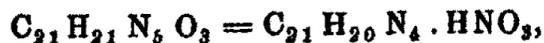
	Theorie.	Versuch.	
		I	II
Platinprocente	18.48	18.52	18.69.

Freie Base. Um noch einige andere Salze des Safranins zu gewinnen, war es nöthig, die freie Base darzustellen. Als wir zuerst

mit dem neuen Farbstoff bekannt wurden, versuchten wir begreiflich, im Hinblick auf die Eigenschaften der aromatischen Farbammoniake im Allgemeinen die Base durch Alkalien aus dem Chlorhydrat zu fällen. Allein Ammoniak bringt unter keinerlei Bedingungen einen Niederschlag hervor; Natronlauge bewirkt nur in concentrirtester Lösung eine Fällung, welche sich auf Zusatz von Wasser alsbald wieder auflöst; diese Fällung ist offenbar nichts anderes als durch entstandenes Kochsalz oder concentrirte Natronlauge unlöslich gewordenes Chlorhydrat. Das freie Safranin ist in Wasser löslich und es blieb daher nichts anderes übrig, als die Base durch Behandlung des Chlorhydrats mit Silberoxyd in Freiheit zu setzen. Man erhält auf diese Weise eine tief gelbroth gefärbte Flüssigkeit, welche beim Eindampfen und Abkühlen rothbraune, im feuchten Zustande von denen des Chlorhydrats kaum zu unterscheidende Krystalle liefert. Bei 100° getrocknet, nimmt die freie Base einen schwachen, ins Grüne spielenden Metallglanz an. Das freie Safranin löst sich leicht in Wasser und Alkohol, es ist unlöslich in Aether. Die wässerige Lösung liefert auf Zusatz von Salzsäure alsbald wieder das krystallisirte Chlorhydrat. Wir sind leider nicht im Stande gewesen, das freie Safranin im Zustande vollendeter Reinheit zu gewinnen; die Lösung hält immer etwas Chlorsilber zurück, welches sich mit dem krystallisirenden Produkt ausscheidet. Man erkennt diese fremde Beimischung beim Verbrennen der Base, wobei eine kleine Menge feuerbeständigen Rückstandes hinterbleibt. Wird das Chlorhydrat aus der freien Base zurückgebildet, so ist dem sich ausscheidenden Salze soviel Chlorsilber beigemischt, dass sich bei der Analyse ein etwas vermehrter Chlorgehalt herausstellt. Die Chlorbestimmung in einem auf diese Weise gewonnenen Chlorhydrat ergab 10.8 statt 9.74 pCt. Chlor. Für die Darstellung anderer Salze, des Nitrats z. B., kann aber das freie Safranin ohne Schwierigkeit benutzt werden.

Nitrat des Safranins. Man gewinnt dieses Salz mit Leichtigkeit, wenn man die heisse, wässerige Lösung der freien Base mit einem Ueberschusse von verdünnter Salpetersäure versetzt. Beim Erkalten schießt das Salz in schönen rothbraunen Nadeln an, welche in kaltem Wasser sehr schwer löslich sind, sich aber reichlich in siedendem Wasser lösen. Auch in kaltem Alkohol löst sich das Salz erheblich leichter als in Wasser. Das Nitrat ist entschieden weniger löslich als das Chlorhydrat; eine mit Chlorwasserstoffsäure ausgefällte Lösung giebt mit Salpetersäure noch einen Niederschlag.

Die Analyse des bei 100° getrockneten Nitrats führt zu der Formel



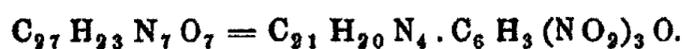
welcher folgende Werthe entsprechen:

Theorie.			Versuch.				
			I	II	III	IV	V
C ₂₁	252	64.45	64.25	—	63.36	—	64.13
H ₂₁	21	5.37	5.79	—	5.88	—	5.97
N ₅	70	17.90	—	18.03	—	17.80	—
O ₃	48	12.28	—	—	—	—	—
	<u>391</u>	<u>100.00</u>					

Die Analysen beziehen sich auf Salze von drei verschiedenen Darstellungen. Für I und II, und ebenso für V, war das Salz umkrystallisirt worden, für III und IV ward der krystallinische Niederschlag verwendet, wie er durch Fällung der heissen Lösung der freien Base mit Salpetersäure entsteht. Möglich, dass der etwas niedrige Kohlenstoffgehalt von einer geringen Menge anhängender Salpetersäure herrührt.

Pikrat des Safranins. Wir haben schliesslich auch noch das Pikrat untersucht. Man erhält es ohne Weiteres auf Zusatz einer wässerigen Lösung von Pikrinsäure zu der Mutterlauge des Chlorhydrats oder Nitrats und Waschen des gebildeten Niederschlages mit Wasser. Das Pikrat bildet braunrothe Nadeln, welche in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich sind.

Die Analyse führt ungezwungen zu einer Zusammensetzung, welche der aus der Untersuchung des Chlorhydrats, des Platinsalzes und des Nitrats für das Safranin abgeleiteten Formel entspricht, nämlich zu dem Ausdruck:



	Theorie.		Versuch.
C ₂₇	324	58.17	57.79
H ₂₃	23	4.13	4.48
N ₇	98	17.59	—
O ₇	112	20.11	—
	<u>557</u>	<u>100.00</u>	

Wir haben für den Augenblick keine weiteren analytischen Daten zu bieten. Es mögen indessen noch einige Salze, welche wir dargestellt haben, kurz erwähnt werden.

Das *Bromhydrat des Safranins* schlägt sich auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure zu einer Lösung der Base als krystallinische, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Fällung nieder, welche in kaltem Wasser so schwerlöslich ist, dass die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit fast ungefärbt erscheint. In siedendem Wasser ist es löslich, krystallisirt aber beim Erkalten wieder aus. Noch mag erwähnt werden, dass sich auf Zusatz von Bromwasser zu der Lösung des Chlorhydrats ein röthlicher krystallinischer Niederschlag bildet, welcher

in kaltem Wasser schwerlöslich ist, sich aber aus siedendem Wasser umkrystallisiren lässt. Auf diese Weise werden Krystallnadeln erhalten, welche im reinen Zustande metallisch-grünen Glanz zeigen. Sie sind bis jetzt nicht analysirt worden.

Das *Jodhydrat* verhält sich, was Darstellung und Eigenschaften anlangt, ganz ähnlich wie das Bromhydrat.

Das *Sulfat des Safranins* ist ein ziemlich lösliches Salz; nur in ganz concentrirter wässriger Lösung der Base entsteht auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure ein Niederschlag, der sich beim Erwärmen auflöst und beim Erkalten wieder in Gestalt feiner Nadeln ausscheidet. Das Oxalat verhält sich ähnlich, ist jedoch etwas schwerer löslich als das schwefelsaure Salz. Mit Essigsäure giebt die freie Base keinen Niederschlag; beim freiwilligen Verdunsten indessen scheidet sich ein schwach krystallinisches Acetat aus.

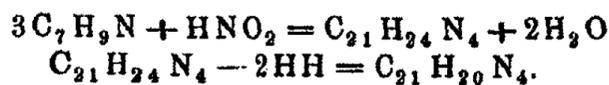
Sämmtliche Salze des Safranins zeigen eine sehr charakteristische Reaction. Auf Zusatz von concentrirter Salzsäure und besser noch von Schwefelsäure zu den Lösungen derselben verwandelt sich die rothbraune Farbe der Flüssigkeit in eine schön violette, die mit der Vermehrung der Säure tiefblau wird, um alsdann in Dunkelgrün und schliesslich in Lichtgrün überzugehen. Beim langsamen Verdünnen der sauren Flüssigkeit mit Wasser beobachtet man diese Farbenerscheinungen in umgekehrter Reihenfolge.

Es versteht sich von selbst, dass wir uns im Laufe der Untersuchung mehrfach mit der Darstellung des Safranins beschäftigt haben, es mag indessen gleich bemerkt werden, dass unsere Versuche nach dieser Richtung hin nur spärliche Ergebnisse geliefert haben. Ueber die fabrikmässige Gewinnung des Safranins liegen bis jetzt nur wenige Angaben vor. Nach einer von Mené*) veröffentlichten Vorschrift erhält man das Safranin durch successive Behandlung von Anilin mit salpetriger Säure und Arsensäure. Dies ist auch, wie uns Hr. C. Girard mittheilt, im Wesentlichen die Methode, nach der er bei Darstellung des uns übersendeten Produktes gearbeitet hat. Wir verdanken überdies Hrn. Girard die Notiz, dass sich zur Darstellung des Safranins vorzugsweise die hochsiedenden Aniline eignen.

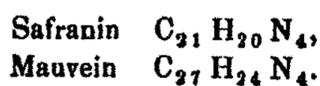
Wir haben nach einiger Uebung das Safranin mit allen Eigenschaften des im Handel vorkommenden nach diesem Verfahren erhalten. Die Ausbeute ist aber immer eine sehr geringe gewesen, indem stets grosse Mengen unerquicklicher Nebenprodukte entstanden. Am Befriedigendsten waren noch die Ergebnisse, wenn als Oxydationsmittel Chromsäure angewendet wurde. Wenn nun aber auch unsere Versuche bis jetzt eine zweckmässige Darstellungsmethode

*) Mené, aus *Revue hebdomadaire de Chimie scientifique et industrielle*. Feb. 29, 1872 in *Chem. news*. Vol. XXV, 215.

nicht ergeben haben, so scheinen sie doch über die eigentliche Quelle des Safranins willkommenen Aufschluss zu liefern. Aus reinem Anilin haben wir bei Anwendung der oben angedeuteten Methode Safranin nicht erhalten können, ebenso wenig aus starrem Toluidin. Auch eine Mischung von reinem Anilin und starrem Toluidin hat uns kein Safranin geliefert; wohl aber haben wir dasselbe jedes Mal erhalten, wenn wir reines flüssiges Toluidin vom Siedepunkte 198° für den Versuch verwendeten. Das Safranin erscheint demnach unzweifelhaft als Toluidinderivat; und die Formel $C_{21}H_{20}N_4$, zu welcher die Analyse geführt hat, steht, was zumal die Zahl der Kohlenstoffatome in dem Safraninmoleküle anlangt, mit der Bildung dieses Körpers in erwünschtem Einklange. Bei dieser Bildung würden, wie dies ja auch bei dem Zustandekommen des Rosanilins und der ihm zur Seite stehenden Farbammoniake der Fall ist, 3 Mol. Monamin zu einem Atomcomplex zusammentreten, indem 3 Wasserstoffatome durch 1 Stickstoffatom ersetzt, und 4 weitere Wasserstoffatome durch Oxydation hinweggenommen werden.



Ein Blick auf die Safraninformel mit ihren 4 Stickstoffatomen erinnert lebhaft an die Zusammensetzung, welche Hr. Perkin dem von ihm entdeckten Mauvein zuschreibt.



Man könnte sich versucht fühlen, das Mauvein für phenylirtes Safranin zu halten.



Thatsache ist, dass das Safranin beim Kochen mit Anilin einen violetten Farbstoff liefert, und dass Safranin und Mauvein unter dem Einflusse concentrirter Säuren nahezu dieselben Farbenreactionen zeigen. Ferner soll sich nach einer von Hrn. Perkin*) schon vor mehreren Jahren veröffentlichten Notiz Safranin als Nebenprodukt bei der Darstellung von Mauvein erzeugen.

Annäherungen, wie sie sich in den angeführten Formeln darstellen, dürfen indessen nur mit grosser Vorsicht aufgenommen werden. Bis jetzt ist der aus dem Safranin entstehende violette Farbstoff nicht näher charakterisirt worden. Auch auf die gleichen Farbenreactionen, welche beide Basen mit Säuren zeigen, dürfte nicht allzu viel Gewicht gelegt werden, da auch die methyilirten Rosaniline bei der Behandlung mit Säuren zunächst blau und dann grün

*) Perkin: Proc. R. Inst. G. B. V. 572.

werden. Ferner ist es zweifelhaft, ob die von Hrn. Perkin bei der Mauveinbereitung als Nebenprodukt erhaltene Base wirklich dasselbe Safranin ist, welches wir untersucht haben, insofern ihn die Analyse zu einem wesentlich anderen Ausdruck, nämlich zu der Formel $C_{18}H_{18}N_4$, geführt hat. Endlich dürfte auch die Mauveinformel noch keineswegs über allen Zweifel festgestellt sein; wenigstens scheint Hr. Perkin *) in neuester Zeit der Formel



vor der früher von ihm veröffentlichten



den Vorzug zu geben.

Die hier angedenteten Beziehungen verdienen gleichwohl eine gründlich experimentale Prüfung. Wir hoffen bei der Fortsetzung unserer Arbeit über das Safranin auf diese Fragen zurückzukommen.

Correspondenzen.

140. A. Henninger, aus Paris den 10. Juni 1872.

Academie, Sitzung vom 27. Mai.

Hr. Boussingault hat das Eisen im Blute, Fleische, in den Haaren und Federn verschiedener Thiere und in verschiedenen Nahrungsmitteln bestimmt. Die Abhandlung enthält fast ausschliesslich Zahlenresultate, die anzugeben zu weit führen würde. Ich erwähne nur, dass das Fleisch einer grossen Schnecke fast dieselbe Menge Eisen enthält, als das Ochsenfleisch (ersteres 0,0036 pCt., letzteres 0,0048 pCt.). Das weisse Blut der Weichthiere enthält dabei wahrscheinlich dieselbe Menge Eisen, wie das rothe Blut der Wirbelthiere.

Hr. A. Wurtz legte der Academie seine Arbeit über den neuen Aldehydalkohol, das Aldol $C_4H_8O_2$, vor. Dem früher erwähnten füge ich folgendes zu: Dichte bei 0° 1,1208, bei 16° 1,1094, bei $49^\circ,6$ 1,0816. Brechungscoefficient für die Natriumlinie 1,458.

Erhitzt man Aldol auf 100° mit dem dreifachen Gewichte wasserfreier Essigsäure, so erhält man zwei Acetate, von denen das eine in luftverdünntem Raume bei 100° siedet und die Zusammensetzung C_4H_7O ($C_2H_3O_2$) besitzt. Das zweite geht zwischen 150 und 160° über und scheint nach den Analysen das Diacetat des Crotonaldehyds C_4H_6 ($C_2H_3O_2$)₂ zu sein.

Salpetersäure oxydirt das Aldol mit grosser Energie, und es bilden sich neben Oxalsäure mehrere noch nicht untersuchte Säuren,

*) Perkin: Loc. cit. 569.

Fünffach Chlorphosphor reagirt sehr heftig auf Aldol und verwandelt es in das Chlorid $C_4H_7Cl_3$, welches nicht unzersetzt destillirt werden kann, sondern dabei Salzsäure abgibt und wahrscheinlich das Chlorid des Crotonaldehyds $C_4H_5Cl_2$ erzeugt. Der letzthin erwähnte Aether des Aldols $(C_4H_7O)_2O = C_8H_{14}O_3$ siedet nicht, wie ich irrthümlich angegeben, bei $125 - 130^\circ$, sondern bei 2 Ctm. Druck constant bei 137° . Aus Wasser setzt er sich in kleinen Krystallen ab, welche erst bei 155° schmelzen.

Sowohl Aldol, als der Aether desselben reduciren die Föhling'sche Kupferlösung sehr stark.

Erhitzt man Aldol mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure zum Kochen, so spaltet es sich in Wasser und Crotonaldehyd; zugleich entstehen harzartige Condensationsprodukte.

Hr. Wurtz bespricht sodann kurz die wichtige Rolle, welche der Methylaldehyd wahrscheinlich bei der Vegetation, bei der Erzeugung gewisser Stoffe in den Pflanzen spielt. Der Methylaldehyd kann in der That durch theilweise Reduction der Kohlensäure entstehen:



und mehrere Moleküle desselben können sich in ähnlicher Weise, wie der Aethylaldehyd, condensiren und so Körper erzeugen, welche mehreremal Alkohol und einmal Aldehyd sind. Die Kohlenhydrate befinden sich gerade in diesem Falle.

Hr. Crace Calvert laugt den Chlorkalk zur Analyse mit Wasser aus und zersetzt das gelöste unterchlorigsaurer Calcium mit Kohlensäure; die Flüssigkeit wird dann zum Kochen erhitzt, filtrirt und das auf dem Filter bleibende kohlensaure Calcium gewogen. Die Lösung enthält das Chlorcalcium des Chlorkalks, welches man auf gewöhnliche Weise bestimmt.

Der Bleichkalk enthält auf 2 Theile Chlorcalcium ungefähr 1 Theil unterchlorigsaurer Salz.

Hr. B. Renault benutzt zum Abdruck von Zeichnungen die Eigenschaft der Metallpulver, empfindliches Silberpapier zu reduciren.

Hr. Sidot hat durch Einwirkung von Phosphordampf auf Eisendraht in der Glühhitze und nachheriges Erhitzen des erhaltenen Produktes im Tiegel ein krystallisirtes Phosphoreisen erhalten, welches der Formel Fe_4P entspricht. Dasselbe ist stark magnetisch und sehr hart; im Innern findet man häufig schöne, stahlgänzende Krystalle, die dem quadratischen System angehören.

Academie, Sitzung vom 3. Juni.

Hr. Berthelot theilte mit, dass auch durch Einwirkung dunkler electrischer Entladungen auf die Dämpfe organischer Substanzen Acetylen entsteht, jedoch in verhältnissmässig geringer Menge.

Die HH. Berthelot und Bardi haben das Aethylnaphtalin

$C_{10}H_7 \cdot C_9H_5$ in Acenaphten $C_{10}H_7 \cdot C_9H_5$ übergeführt. Es genügt, dasselbe durch ein zur hellen Rothgluth erhitztes Rohr zu leiten, um bedeutende Mengen Acenaphten zu erhalten.

Man gelangt zu demselben Resultate, wenn man bei 180° Brom auf Aethylnaphtalin einwirken lässt und das entstandene Bromprodukt $C_{10}H_7 \cdot C_9H_4Br$, welches nicht destillirbar ist, bei 100° mit alkoholischem Kali behandelt. Es scheidet sich Bromkalium ab und neben anderen flüssigen Körpern entsteht eine kleine Menge Acenaphten.

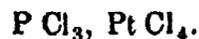
Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 7. Juni.

Hr. Lecoq de Boisbaudran bereitet das Cäsium und Rubidium aus Lepidolith. Er schliesst das Mineral mit Flusssäure auf, indem er es mit Flussspath und Schwefelsäure mengt und einige Zeit einer gelinden Temperatur aussetzt. Nach Entfernung der schweren Metalle, der Erden und alkalischen Erden trennt er das Cäsium und Rubidium nach der von Bunsen angegebenen Methode.

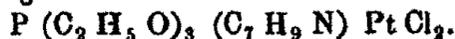
Hr. Guignet bemerkte in Folge der vorhergehenden Mittheilung, dass er Alaun durch Aufschliessen von Feldspath mit Fluorcalcium und Schwefelsäure bereitet hat.

Hr. Schützenberger theilte weitere Untersuchungen über die Platinphosphor-Verbindungen mit. Der früher erwähnte Körper $P(C_2H_5O)_3, PtCl_2$ verbindet sich mit dreifach Chlorphosphor zu $P(C_2H_5O)_3 PtCl_2, PCl_3$, welche Verbindung mit Methylalkohol $P(C_2H_5O)_3 PtCl_2, P(CH_3O)_3$ erzeugt. Die entsprechende Aethylverbindung enthält $P(C_2H_5O)_3 PtCl_2, P(C_2H_5O)_3$.

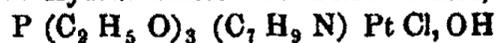
Die Verbindung $P(C_2H_5O)_3 PtCl_2$ fixirt direct Kohlenoxyd oder Aethylen und liefert die Körper $P(C_2H_5O)_3 PtCl_2, CO$ und $P(C_2H_5O)_3 PtCl_2, C_2H_4$. Die Verbindung $PCl_3, PtCl_2$, Ausgangspunkt aller dieser Substanzen, absorbirt Chlor und erzeugt einen Körper, der leichter schmilzt:



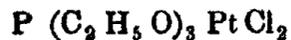
Die Verbindung $P(C_2H_5O)_3 PtCl_2$ wirkt direct auf Toluidin und liefert schöne grosse Prismen von der Formel:



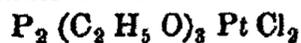
Das entsprechende Hydrat bildet eine weisse Masse, die



enthält. Ammoniak verhält sich etwas anders; die Verbindung

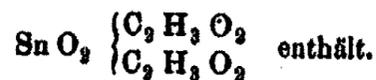


nimmt direct zwei Moleküle Ammoniak auf. Der Körper



fixirt ebenfalls $2NH_3$.

Hr. Schützenberger hat ferner mit einem seiner Schüler die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Metazinnoxyd studirt; es entsteht eine in Nadeln krystallisirende Diacetylverbindung, welche



Der Körper ist sehr unbeständig und wird schon durch Aether zersetzt, indem eine amorphe Substanz entsteht, deren Zusammensetzung

der Formel: $\text{Sn O}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2 \text{H}_3 \text{O}_2 \\ \text{OH} \end{array} \right.$ entspricht.

Hr. Riban hat durch Behandeln des Aldehyds mit Zink bei 100° ein Condensations- und Deshydratationsprodukt erhalten, welches bei 220° siedet. Dasselbe stellt eine leichte Flüssigkeit dar, welche sich mit Natriumbisulfit zu verbinden scheint und Silberlösung reducirt. Dieselbe enthält $\text{C}_6 \text{H}_{10} \text{O}_2 = 3 \text{C}_2 \text{H}_4 \text{O} - \text{H}_2 \text{O}$. Ausserdem bilden sich Crotonaldehyd und höher siedende Substanzen und wahrscheinlich etwas Aldol $\text{C}_4 \text{H}_8 \text{O}_2$.

Hr. Maumené erinnert, dass Hr. Sidot ein Phosphoreisen dargestellt hat, dessen Existenz seine Theorie voraussieht. Hr. Maumené hat nämlich eine Theorie erfunden, welche er schon seit Jahren den Chemikern aufdrängen will, die jedoch zu seinem grossen Erstaunen von Niemand angenommen wird. Er berechnet das Verhältniss der Atomgewichte der beiden in Reaction tretenden Körper, und der erhaltene Quotient giebt ihm die Anzahl Moleküle des Körpers mit kleinstem Atomgewicht, welcher auf ein Atom des zweiten einwirkt.

Ich führe dieses als Curiosum an, um zu zeigen, welche glänzende Theorie Hr. Maumené den Chemikern darbietet!

141. R. Gerstl, aus London den 15. Juni.

In der letzten Versammlung der Chemischen Gesellschaft hatten wir die folgenden Mittheilungen:

„Ueber Chinolin und Leucolin“, von Greville Williams. Der Verfasser war nicht im Stande den von Hrn. Ballo beobachteten Niederschlag zu erhalten, wenn schwefelsaures Leucolin mit chromsaurem Kali behandelt wird, und ebenso wenig fand er die Behauptung, dass Jodamyl mit Leucolin einen mit dem Chinolinblau scheinbar identischen violetten Farbstoff liefert, bestätigt. Im erstern Falle erhält Hr. Williams eine gelbe, ölige Schicht, im andern eine schmutzige blasse, rothe Färbung. Verfasser meint, Hr. Ballo hätte mit unreinem Leucolin gearbeitet; Kohlentheer dürfte nebst Chinolin manchmal auch Leucolin enthalten.

„Monocarbochinolsäure“, von Dewar. Es war dies eine kurze Notiz über die Oxydation von Chinolin, worin die Gewinnung zweier

neuer Säuren — von denen die obige, C_9H_6N , CO_2H , eine ist — angezeigt wird.

„Ueber ein Doppelsalz von Schwefelgold und Schwefelsilber“, von M. M. P. Muir. Versuche eine Mischung von Gold und Silber durch Behandlung mit Schwefel zu trennen, haben die Bildung eines aus Schwefelgold und Schwefelsilber bestehenden Doppelsalzes veranlasst. Die analytischen Zahlen führen zur Formel $2Au_2S_3, 5Ag_2S$. Das Doppelsulfid besitzt krystallinische Structur, ist spröde und hat ein spec. Gew. von 8.159. Es bleibt unverändert, wenn im Luftstrome erhitzt wird; mit Soda geschmolzen wird eine Gold- und Silberlegirung hinterlassen; lange fortgesetztes Kochen in concentrirter Salpetersäure löst beinahe alles Silber; vollkommene Lösung des Silbers aus der Verbindung wird durch längeres Erwärmen mit starker Schwefelsäure und darauf folgender Behandlung mit kochendem Wasser bewerkstelligt.

„Zusammensetzung von Jargon aus Ceylon“, von M. H. Cochran. Analyse einiger Jargone und Zirkone.

„Ueber den magnetischen Sand vom Berge Aetna“, von J. B. Hannay. Hat ein spec. Gewicht von 2.813, wird von Säuren kaum merklich angegriffen, und ergiebt in der Analyse: Kieselsäure — 52.71, Eisenoxyduloxyd — 19.44, Thonerde — 19.09, Kalk — 6.61 und Magnesia — 1.85.

„Ueber Einfluss der Temperatur auf die Absorption von Gasen durch Holzkohle“, von Dr. Hunter. Das Material war, wie in früheren Experimenten, die dichte Kohle der Kokosnussschale. Die Absorptionsfähigkeit derselben für Ammoniakgas nimmt fortwährend ab, wenn die Temperatur nach und nach von 0° auf 55° steigt, aber bei diesem letztern Wärmegrad tritt eine Umkehr ein. Cyan verhält sich ähnlich zwischen 0° und 80° . Wasserstoff und Stickstoff werden nur in unbedeutenden Mengen absorbirt.

„Löslichkeit von Blei in einigen Salzlösungen“, von M. M. P. Muir. Nitate haben das grösste Löslichkeitsvermögen für blankes metallisches Blei; Carbonate und Sulfate üben eine schützende Wirkung aus, wenn sie im Wasser, das Nitate enthält, gegenwärtig sind. Aus den bekannten Reactionen für Blei liess sich dies wohl vorher sehen.

„Ueber einen secundären Farbstoff, erhalten bei der Darstellung von Alizarin“, von W. H. Perkin. Er besitzt dieselbe Formel wie Purpurin, unterscheidet sich aber von diesem durch die meisten seiner Reactionen.

„Dendritische Flecken auf Papier“, von A. Liversidge. Man findet oft auf einigen Papiersorten sehr zarte dendritische Zeichnungen, die allgemein für organischen Ursprunges gehalten werden; der Untersucher erklärt dieselben für Kupfervitriol.

„Ueber Einwirkung von Phosphorsäure auf Morphin“, von Dr. Wright. Die Reaction verläuft ähnlich wie mit Codein, nur werden die Morphin-Polymeren durch Austritt von Wasser gleichzeitig in Apo-Derivate verwandelt. Die vermischten Apo-Basen werden aus der sauren Lösung durch kohlensaures Natron niedergeschlagen und so von unverändertem Morphin getrennt. Der Niederschlag enthält eine kleine Menge einer in Aether löslichen Substanz, welche Apomorphin zu sein scheint. Der in Aether unlösliche Theil giebt, beim Auflösen in Salzsäure und darauffolgendem Niederschlagen mittelst kohlensauren Natrons, Diapotetramorphin, $C_{136}H_{148}N_8O_{22}$, das sich mit Leichtigkeit oxydirt. Dieser Körper in Salzsäure gelöst und verdampft, hinterlässt einen in Wasser löslichen Syrup; aus dieser letzteren Lösung schlägt sich durch concentrirte Salzsäure das Hydrochlorat einer neuen Base nieder, $C_{136}H_{146}Cl_2N_8O_{20} \cdot 8HCl$, welche von Chlortetramorphin durch $-H_2O_2$ unterschieden ist. Eine entsprechende Jodverbindung wird durch Behandlung von Diapotetramorphin mit Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von Phosphor erhalten. In seinen physiologischen Wirkungen scheint Diapotetramorphin ebenso heftig Brechreiz erregend zu sein wie Apomorphin.

„Ueber Nitrirungsprodukte der Dibromphenolsulfosäuren“; „Ueber Bromphenoldisulfosäure“ und „Ueber die Bildung von Nitrophenolsulfosäuren“, von Dr. Armstrong. Es waren dies Mittheilungen über fortgesetzte Versuche, die Isomerieverhältnisse in der Phenolreihe aufzuklären. Hr. Armstrong war so freundlich mir hierüber die folgenden Notizen zukommen zu lassen: Man stellt dibromphenolsulfosaures Kali leicht dar durch Behandlung von phenolsulfosaurem Kali (erhalten durch 15stündiges Erwärmen gleicher Gewichtstheile Phenol und Schwefelsäure u. s. w.) mit der entsprechenden Menge Broms. Nitriert man das dibromphenolsulfosaure Salz mittelst Salpetersäure von 1.36 spec. Gew. so erhält man als Hauptprodukt ein bei 132° schmelzendes Dibromphenol, dann, aber nur in verhältnissmässig sehr kleiner Menge, das Kalisalz einer Bromnitrophenolsulfosäure, und endlich ein isomeres, bei 117.5° schmelzendes Dibromnitrophenol. Dies letztere ist unzweifelhaft das Nitroprodukt eines dibromphenolmetasulfosauren Salzes, welches aus dem, wahrscheinlich dem Phenolparasalz noch beigemischt gewesenen, phenolmetasulfosaurem Kali entstanden ist. Das bei 132° schmelzende Dibromphenol zersetzt sich beim Schmelzen; es ist mit dem von Brunck durch Einwirkung von Brom auf Orthonitrophenol erhaltenen Dibromphenol wohl identisch, obschon dieses, nach Brunck, erst bei 141° schmilzt. Lässt man die Einwirkung der Salpetersäure vor sich gehen, ohne die Mischung abzukühlen, so entsteht fast ausschliesslich bei 117° schmelzendes Dinitrobromphenol, identisch mit dem zuerst von Laurent aus Dinitrophenol bereitetem Körper, der aber nach ihm, bei 110° schmilzt.

Die von Dibromphenolparasulfosäure herrührenden Verbindungen stimmen daher, wie zu erwarten gewesen, mit den von Hrn. Armstrong und Hrn. Faust aus Dichlorphenolparasulfosäure gewonnenen überein.

Hr. Armstrong besprach dann die von Petersen aufgestellte Regelmässigkeit in dem Unterschiede der Schmelzpunkte correspondirender Chlor- und Brom-Nitrophenole. Petersen hat das aus Dinitrophenol dargestellte Dinitrobromphenol dem von ihm zuerst bereiteten, bei 114° schmelzenden, Dinitrochlorphenol entsprechend angenommen; nach Hrn. Armstrong ist es aber analog dem von Faust und Saame gewonnenen, bei 110° — 111° schmelzenden, Dinitrochlorphenol. Obige Ansicht, sowie der von Laurent irrig ermittelte Schmelzpunkt liessen Hrn. Petersen als wahrscheinlich annehmen, dass die Schmelzpunkte der gebromten Verbindungen 3 bis 4 Grade niedriger seien, als die der analogen gechlorten Körper. Dies Verhältniss existirt aber ganz und gar nicht, wie aus folgender Zusammenstellung ersichtlich:

Bromorthonitrophenol schmilzt bei	102°
Chlororthonitrophenol - - -	109°
Differenz für die Bromverbindung	- 7°
Dibromorthonitrophenol schmilzt bei	132°
Dichlororthonitrophenol - - -	125°
Differenz	+ 7°
Bromnitrophenol schmilzt bei	88°
Chlornitrophenol - - -	86.5°
Differenz	+ 1.5°
Dibromnitrophenol schmilzt bei	117.5°
Dichlornitrophenol - - -	121.5°
Differenz	- 4°
Bromdinitrophenol schmilzt bei	117°
Chlordinitrophenol - - -	110.5°
Differenz	+ 6.5°
Dinitrobromphenol schmilzt bei	78°
Dinitrochlorphenol - - -	80.5°
Differenz	- 2.5°

Selbst wenn diese Schmelzpunkte nur annähernd richtig wären, so erhellt aus denselben doch zur Genüge, dass zwischen den Schmelzpunkten analoger gechlorter und gebromter Verbindungen einer und derselben isomeren Reihe ein regelmässiger Unterschied nicht vorhanden ist.

Bromphenoldisulfosaures Kali wurde durch Einwirkung von Brom

auf phenoldisulfosaures Kali erhalten. Mit Salpetersäure in der Kälte behandelt, liefert es das Kalisalz einer Bromnitrophenolsulfosäure, welches durch weitere Einwirkung von Salpetersäure in das oben erwähnte, bei 117° schmelzende, Dinitrobromphenol übergeht. Wird sehr starke Salpetersäure angewendet, so erhält man leicht Pikrinsäure.

In der dritten Mittheilung beschrieb Verfasser die Resultate der Einwirkung von Jod, Brom und Chlor auf eine alkoholische Lösung von Nitrophenolschwefelsäure. Es bilden sich hier die entsprechenden mono-substituirten Nitrophenolschwefelsäuren, während, wenn die Jodirung, Bromirung oder Chlorirung in wässriger Lösung vorgenommen wird, man stets ein Bijod-, Bibrom- oder Bichlornitrophenol erhält. Die Jodirung wurde nach der schönen Methode von Hlasiwetz und Weselsky vorgenommen; man gewinnt beinahe die ganze theoretisch verlangte Menge von Jodnitrophenolsulfosäure.

„Ueber ein Natriumphosphat“ von P. E. Thorpe. Bereits berichtet in meinem vorigen Briefe.

„Reactionen für organische Flüssigkeiten“ von Dr. Wanklyn. Der Verfasser fand, dass durch Behandlung mit Aetzkalihydrat und nachher mit übermangansaurem Kali, verschiedene Flüssigkeiten thierischen Ursprunges von einander unterschieden werden können. Es wird nämlich, wenn man eine solche Flüssigkeit mit Aetzkali bei 150° erhält, eine bestimmte Menge von Ammoniak frei, und, wenn man den Rest mit übermangansaurem Kali erhitzt, eine weitere Menge von Ammoniak entwickelt; die relativen Mengen von Ammoniak in beiden Fällen sind bei einer und derselben Art von Flüssigkeit stets dieselben. Hr. Wanklyn hat auf diese Weise die Unterschiede zwischen Milch, Eiweiss, Blut und Gelatin festgesetzt.

142. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

2752. G. Rydill, London. „Entfärben.“

Datirt 17. October 1871.

Es bezieht sich dies auf die Reinigung und Entfärbung wollener Gewebe, Tuchabfälle und dergl. Verdünnte Lösungen von Schwefel-, oder Salz-, oder Salpetersäure, oder auch Aetznatron werden bei höherer Temperatur und unter vermehrtem Drucke auf die zu bearbeitenden Stoffe einwirken gelassen.

2753. G. Rydill, London. „Entfärben.“

Datirt 17. October 1871.

Im Wesentlichen wie im Vorstehenden mit dem Zusatze, dass das Behandeln mit Säuren u. s. w. zuweilen in luftleerem Raum vorgenommen wird.

2759. A. V. Newton, London. (Für L. Bastet und H. Seligmann, Tarrytown, Ver. Staaten.) „Electrische Batterien.“

Datirt 17. October 1871.

Die festen Elemente sind Zink und Kohle. Die poröse Zelle, in welcher die Kohle sich befindet, ist durch eine durchlöchernte Wand in zwei getheilt, in welche je eine Hälfte der nach der Länge geschnittenen Kohle taucht. Die Flüssigkeit hier zweifachchromsaures Kali und Salpeter.

2763. W. Crookes F. R. S. „Desinfectionsmittel.“

Datirt 18. October 1871.

Carbolsäure, in welche schweflige Säure geleitet worden. Anstatt der erstern Säure kann irgend ein Homologon derselben gebraucht werden.

2770. H. H. Stephens, Glasgow. „Schwefelsaures Ammoniak aus Harn.“

Datirt 18. October 1871.

Der Harn wird zur Trockene eingedampft, das so erhaltene rohe schwefelsaure Ammoniak wird durch Niederschlagen mittelst Säuren gereinigt.

2772. F. G. Mulholland, London. „Pflastermaterial.“

Datirt 18. October 1871.

Durch gelindes Erwärmen unter Umrühren bereitete Mischung von 60—75 Gewichtstheilen bituminösen Schiefers (der vorher mit verdünnter Säure ausgekocht worden) mit 80 oder bezüglich 20 Gewth Pech und 10 resp. 5 Gewth Steinkohlentheer.

2784. R. Smith, London. „Dünger.“

Datirt 19. October 1871.

Fein gepulverte Knochen, Wolle, Harn und dergleichen thierische Materialien in variirenden Proportionen.

2806. W. Mc Kenzie und C. A. Cameron, Dublin. „Thee- und Kaffe-Extract.“

Datirt 20. October 1871.

Thee oder Kaffe wird in üblicher Weise mit kochendem Wasser behandelt und die erhaltene Infusion zur Trockene eingedampft. Dieser Rückstand mag auch mit Zucker oder condensirter Milch vermengt aufbewahrt werden.

2810. J. Webster, Birmingham. „Bleifarbe.“

Datirt 21. October 1871.

Geschmolzenes Blei mit Schwefel gemengt, abgekühlt, gepulvert, mit Oel oder Wasser angerieben, liefert einen guten Schutzanstrich für dem Seewasser ausgesetzte Materialien.

2823. G. A. und P. C. Vivien, Honfleur, Frankr. „Schutzmittel für Holz, Metall u. s. w.“

Eine Mischung von 60 Gewichtstheilen Schwefelkohlenstoff mit 40 Geigenharz.

2829. C. W. Granville, London. „Pflastermaterial.“

Datirt 23. October 1871.

Composition von Steinkohlentheer, Bitumen, blauem Liaskalk und gepulvertem Eisenerz.

2832. P. Spence, Manchester. „Behandlung von Eisenoxyd aus Gasfabriken.“

Datirt 23. October 1871.

Eisenoxyd, das zur Befreiung des Leuchtgases von Schwefel benutzt worden, wird mit Sägemehl erhitzt und nachher in geschlossenen Gefässen abkühlen gelassen. Man gewinnt so ein wieder brauchbares Eisenoxydul.

2834. P. Spence, Manchester. „Alaunbereitung.“

Datirt 23. October 1871.

Verbesserung des unter 1876/1870 patentirten Verfahrens. Die Mutterlaugen werden in Bleigefässen bis auf etwa 5° abgekühlt; dies veranlasst eine grössere Menge von Alaun herauszukrystallisiren.

2845. J. C. Bell, W. D. Gregg, Cheadle, und R. R. Kelly, Manchester. „Benutzung und Reinigung der Gaswässer.“

Datirt 24. October 1871.

Die Einzelheiten des Verfahrens sind noch nicht veröffentlicht.

2862. W. Anderson, Inverkeithing, Schottland. „Behandlung von Häuten.“

Datirt 25. October 1871.

Zur Entfernung der Haare wird Holz- oder Thierkohle statt Kalk gebraucht.

2868. W. und F. H. Gossage, Widnes. „Bereitung von schwefelsaurem Natron.“

Datirt 25. October 1871.

Chlornatrium wird in sehr fein vertheiltem Zustande der Wirkung von einem Gemenge von Luft, Wasserdampf und schwefliger Säure ausgesetzt.

2871. J. H. Chaudet, Rouen. „Verwerthung von Farbhölzern.“

Datirt 26. October 1871.

Die Hölzer werden zu grobem Pulver zerkleinert, das Pulver wird mit Wasser ausgezogen, der Auszug zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit Aetznatronlösung oder sonst geeignetem Lösemittel behandelt. Man erhält so die Farben in Form von Lacken, durch die Behandlung der Holzanszüge mit Natron, oder in Form von „Savonul“, wenn man die Hölzer direct mit Aetznatron behandelt hat. Die bei der Bereitung der Lacke zurückbleibende Cellulose eignet sich zu Papierbrei.

2874. E. W. Parnell, Liverpool. „Phosphate.“

Datirt 26. October 1871.

Unreiner phosphorsaurer Kalk wird mit Salzsäure behandelt, die klare Lösung wird abgezogen und mit kohlensaurem Kalk, wie solcher in der Gewinnung von Aetznatron aus Soda erhalten wird, vermengt. Der Niederschlag wird gewaschen und nachher getrocknet.

2875. W. R. Lake, London. (Für N. H. Thomas, New Orleans, Ver. St.) „Schutzmittel für Holz.“

Datirt 26. October 1871.

Das zu präparirende Material wird mit Harzöl ansaugen gelassen.

2878. B. J. Angell, Lubenham, Engl. „Gewinnung von Ozon.“

Datirt 26. October 1871.

Seetang wird gekocht oder destillirt, um dessen Essenz zu erhalten, am besten in gelatinöser Form. Diese Essenz ist sehr reich an Ozon und mag zur Bereitung von Ozonbädern verwendet werden.

[Die Specification ist sehr unklar abgefasst.]

2879. A. M. Clark, London. (Für V. Plasse, Paris.) „Taffo-Guano.“

Datirt 26. October 1871.

Cloakenflüssigkeiten werden, nebst den gewöhnlichen Präcipitationsmethoden, Desinfection u. s. w., noch der Einwirkung des electrischen Stromes ausgesetzt. Der zum Schlusse gewonnene feste Dünger wird unter der Bezeichnung „Taffo-Guano“ in den Handel gebracht.

2888. W. Brown, Romsey, Engl. „Künstliches Leder.“

Datirt 27. October 1871.

Abfälle von Häuten, Wolle, Hanf, sonstige thierische oder pflanzliche Faserstoffe, werden nach vorhergegangener Reinigung durch Lösungen von Aetzalkalien und Zerkleinerung mit folgenden Substanzen innig durcheinandergemengt, — auf je 1 Centner Rohmaterial 4 Unzen Schwefelsäure, 1 Unze Leinsamenöl, 2 Pfunde rohe Seife, 1 Pfund Soda und 3 Pfunde Alaun. Diese Mischung in flache Rahmen gegossen und getrocknet liefert ein schönes künstliches Leder.

2908. J. H. Johnson, London. „Pflastermaterial.“

Datirt 30. October 1871.

Das Material wird dargestellt durch Zusammenmischen unter gelindem Erwärmen von 10 pCt. pulverisirtem Schiefer, 15 natürlichem Asphalt, 58 Kalkstein oder Gyps, 15.7 gereinigtem Bitumen und 0.3 Talg.

2920. W. F. Catcheside, Snedland, Engl. „Wiedergewinnung von Aetzalkali.“

Datirt 31. October 1871.

Es bezieht sich dies auf die alkalischen Laugen, welche zum Auskochen von Holzfasern verwendet worden sind. Solche Laugen enthalten Harze, Kieselsäure, Farbstoffe, welche durch metallische Basen niedergeschlagen, bezüglich niedergelassen werden. Die erhaltenen Niederschläge calcinirt man, um die Metallbase wiederzugewinnen.

2923. W. M. Symons, London. (Für J. E. Dotch, Washington, Ver. St.) „Desinfectionsmittel.“

Datirt 31. October 1871.

Das neue Mittel ist Thymol oder eines seiner Abkömmlinge. Es eignet sich sehr gut als Zusatz zu Seifen, Salben, Zahnpulvern und dergleichen.

2926. A. P. Vassard, New Cross bei London. „Behandlung von Cloakenflüssigkeit.“

Datirt 1. November 1871.

Flüssiger Cloakenstoff oder andere Ammoniak enthaltende Flüssigkeiten werden durch ein Gemenge von Baryt mit saurem phosphorsaurem Kalk, und ein zweites Gemenge von Chlormagnesium mit Natronaluminat niedergeschlagen. Statt obigen Substanzen mag irgend ein lösliches Salz eines Alkalis oder einer alkalischen Erde benutzt werden.

2949. J. H. Brown, Romsey, Engl. „Pflastermaterial.“

Datirt 3. November 1871.

Pech, Theer, Harz, Asphalt oder sonst ein bituminöser Körper in gewissen Verhältnissen mit Kohlenstaub, gepulverter Schlacke, Ziegelmehl, Kalk, Cement, gemengt.

2951. R. D. Grindley, London. „Pflastermaterial.“

Datirt 3. November 1871.

Fein gewaschener Granit mit etwa 20 pCt. Theer vermischt.

Berichtigungen:

In No. 10. Seite 455, Zeile 31

lies:

sich leicht aus Aethyl-Allyloxydbromür $(C_2 H_5)(C_3 H_5 Br_2) O$ bildet, wenn man statt:

leicht Aethyl-Allyloxyd $(C_2 H_5)(C_3 H_5) O$ bildet, wenn man denselben

Seite 455, Zeile 26 u. 34 lies „Wasserbade“ statt: „Sandbade“.

Angekündigt für die nächste Sitzung (Montag, 24. Juni):

O. Schultzen: 1) Ueber Entstehung des Harnstoffs im Thierkörper.
2) Constitution und Zersetzungsprodukte der Ky-
nurensäure.

A. Bannow und G. Krämer: Ueber die Rothfärbung des Bleiweiss.

Sitzung vom 24. Juni 1872.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach erfolgter Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden zu auswärtigen Mitgliedern der Gesellschaft gewählt

die Herren:

L. Bisschopinck, Dr. phil., Louvain,
G. Dittmar, Assistent, Hohenheim bei Stuttgart,
M. Kollarits, Chemiker, Zürich.

Der Präsident macht die Mittheilung, dass die Section für Naturwissenschaften der „*Genootschap tot bevordering van Natuur-Geneesen Heel-Kunde*“ in Amsterdam Hrn. Dr. J. Myers mit einer Bericht-Erstattung an die Gesellschaft betraut habe. Regelmässige Correspondenzen von der Hand des genannten Herrn würden daher künftig in den „Berichten“ erscheinen.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

- 1) *Annali della Stazione sperimentale agraria di Udine. 1871.*
- 2) Berichte über die Thätigkeit des Offenbacher Vereins für Naturkunde in den Jahren 1869, 1870 u. 1871.

Mittheilungen.

143. A. Bannow und G. Krämer: Ueber die Rothfärbung des Bleiweiss.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Krämer.)

Für die bekannte Erscheinung, dass bei der Bleiweissfabrikation nach dem holländischen Verfahren nicht selten ein mehr oder minder roth gefärbtes Produkt erhalten wird, sind bisher von verschiedenen Seiten die mannigfachsten Ursachen angegeben, jedoch meist, ohne dass es möglich war, die experimentalen Beläge für die jedesmalige Ansicht beizubringen. Wir haben uns bei den unten zu beschreibenden Versuchen nach Kräften von allen vorgefassten Meinungen freizuhalten

gesucht und uns bemüht, die Frage wegen der Rothfärbung des Bleiweisses auf rein experimentalem Wege zu lösen. Es war also festzustellen, welcher Körper die Röthung erzeuge und woher dieselbe stamme, und es waren zwei Möglichkeiten ins Auge zu fassen: entweder die Färbung stammt aus einer Verunreinigung, welche mit dem Blei in das Bleiweiss gelangt, welche also in dem Blei bereits vorhanden war, oder aber, die rothe Beimischung entsteht erst bei der Bleiweissbildung selbst und ist mithin durch einen fehlerhaften Process bedingt.

Demgemäss war die praktische Lösung der Aufgabe in der Weise anzustreben, dass wir einerseits das fehlerhafte Bleiweiss einer genauen Untersuchung unterwarfen und andererseits verschiedene Bleisorten von genau bekannter Zusammensetzung unter abweichenden Bedingungen in Bleiweiss überführten.

Das für die Untersuchung vorhandene Material bestand in acht Sorten verschiedener Handelsbleie aus deutschen, englischen und belgischen Hütten; von jeder Sorte besaßen wir einen etwa 50 Kilogr. schweren Block. Es handelte sich zunächst darum, die Zusammensetzung dieser Bleie genau zu bestimmen und nicht nur auf die fremden, in den Bleierzen vorkommenden Metalle, sondern auch auf etwa vorhandene Metalloide Rücksicht zu nehmen.

Bei der Analyse verfahren wir nach dem von Hampe in der Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen *) empfohlenen Methode, welche im Wesentlichen mit der von Fresenius angegebenen zusammenfällt. Diese Methode besteht darin, dass man 200 Grm. des zerkleinerten Bleies in Salpetersäure löst, das Blei durch Schwefelsäure ausfällt und in der genügend concentrirten und vom Rest des Bleisulfats geschiedenen Mutterlauge die fremden Metalle bestimmt.

Wir haben dieser Methode nichts hinzuzufügen; nur in Bezug auf das Silber sind wir im Stande, einige neue Erfahrungen mitzutheilen.

Es gelang uns zunächst nicht, dasselbe in Lösung direct nachzuweisen; der Grund liegt wohl darin, dass das Chlorsilber in der grossen Menge des Bleisalzes nicht unlöslich ist. Die Abscheidung und Bestimmung dieses Metalles musste also auf dem Wege der Cupellation vorgenommen werden. Durch eine kleine Modification bei der Auflösung ist es uns indessen gelungen, das Silber auch auf nassem Wege zu bestimmen. Ausgehend von der Thatsache, dass Silber, Kupfer und einige andere Metalle durch Blei regulinisch aus ihrer Lösung abgeschieden werden, versuchten wir mit Erfolg, das Silber von der Hauptmasse des gelösten Bleies zu sondern. Wir übergossen unsere 200 Grm. Blei mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Säuremenge und erwärmten bis zur Sättigung der Säure, welche

*) Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen, Jahrgang 1870. S. 195.

sich durch beginnende Gelbfärbung der Lösung in Folge der Bildung von Bleinitrit zu erkennen giebt. In dem nunmehr bleibenden Rückstand von etwa 5 — 10 Grm. fand sich die ganze Menge des Silbers concentrirt und konnte nach dem Auflösen in dem Rest der Salpetersäure und mässigem Verdünnen mit Wasser vermittelst Bleichloridlösung gefällt werden. Die so erhaltenen Resultate schliessen sich den durch Cupellation gewonnenen recht gut an, wie folgende Uebersicht beweist:

Lauf. Nummer des Bleies.	Procentgehalt an Silber.	
	Durch Cupellation.	Durch Fällung.
1	0,0006	0,0007
2	0,00025	0,0003
3	0,00005	0,00006
4	0,00010	0,00010
5	0,00185	0,00200
6	0,00025	0,00020
7	0,00065	0,00060
8	0,00025	0,00030.

Im Laufe der Untersuchung trat die Nothwendigkeit an uns heran, die Analyse auf einen etwaigen Schwefelgehalt der Bleie auszuweiten. Es sind so gut wie keine Methoden dazu bekannt, und erst nach vielen vergeblichen Versuchen fanden wir ein für unsere Zwecke ausreichendes Verfahren, welches darin besteht, durch Chlorgas die Metalle in ihre Chloride und den Schwefel in Chlorschwefel überzuführen, die entwickelten Dämpfe in Wasser zu leiten und die durch Zersetzung des Chlorschwefels resultirende Schwefelsäure durch Chlorbarium zu fällen. Zu dem Ende wurden 100 Grm. Blei in Gestalt von etwa 1 Cm. dicken Stangen in ein 1 M. langes Verbrennungsrohr gebracht, welches in der Mitte mit einer Einschnürung und vorn mit einer erst aufwärts, dann hakenförmig abwärts gebogenen Spitze versehen war, die in einen dreikugligen Absorptionsapparat mit Wasser mündete. Die durch die Einschnürung gebildete hintere Abtheilung des Rohrs war zur Aufnahme des Bleies bestimmt, während das gebildete Chlorblei im geschmolzenen Zustande über die Einschnürung hinweg in den vorderen Theil fließen konnte und so das Metall stets in einer für das Chlor zugänglichen Beschaffenheit liess; die hintere Abtheilung war mit einem mit geglühter Holzkohle gefüllten, kurzen Verbrennungsrohr und dieses mit einem constanten Apparat zur Erzeugung trocknen Chlors verbunden. Das Kohlerohr wurde während der Operation im Glühen erhalten, um die dem Chlorgase beigemengten Spuren von Luft ihres Sauerstoffs zu berauben, welcher möglicherweise das Schwefelblei direct zu Bleisulfat hätte oxydiren können.

Zu erwähnen ist noch, dass bei sämtlichen Verbindungen und Verschlüssen des Apparats der Kautschuk wegen seines Schwefelgehalts durchaus vermieden und nur gute Korkstöpsel angewandt wurden. Zur Ausführung der Analyse wurde, nachdem der ganze Apparat mit Chlorgas gefüllt war, das Blei nach und nach geschmolzen, wobei man Acht geben muss, das Brennrohr vorsichtig in eine solche Lage zu bringen, dass das Metall weder gegen den Kork, noch über die durch die Einschnürung gebildete Brücke fließt, sondern nur eben gegen diese Brücke steht. Ist dies erreicht, so tritt bei etwas gesteigerter Temperatur eine mässige, sehr regelmässige Verbrennung des bis dahin vom Chlor kaum angegriffenen Bleies ein, das gebildete Chlorblei fließt langsam über die Brücke und sammelt sich in der vorher anzuwärmenden ersten Abtheilung; die Verbrennung schreitet sehr ruhig fort, bis nur noch eine kleine Kugel, etwa 1—2 Grm. des Metalles übrig ist. Es ist meist ziemlich langwierig, auch diesen Rest zu verbrennen und wir zogen es daher vor, die Kugel nach der Reinigung von dem anhängenden Chlorblei zurückzuwägen, zumal da ihre Masse im Vergleich zur angewandten Substanz eine sehr unbedeutende ist. Falls man Sorge trägt, das Chlorblei im vorderen Theil der Röhre nur eben im Schmelzen zu halten und den Chlorstrom nicht zu sehr zu beschleunigen, findet sich in der Vorlage eine nur unbedeutende Menge Bleichlorid aufgelöst, welches ebensowenig wie die übergegangenen Chloride der fremden Metalle die Ausfällung der Schwefelsäure beeinträchtigt.

Nach den beschriebenen Methoden wurden nun aus unseren acht Bleisorten folgende Daten erhalten; 100 Theile Blei ergaben:

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Silber	0,00060	0,00027	0,00005	0,00010	0,00200	0,00022	0,00062	0,00025
Kupfer	0,00038	0,00013	0,00054	0,00062	0,00228	0,00058	0,00031	0,00062
Cadmium	—	—	0,00073	0,00147	Spur	—	0,00010	—
Wismuth	0,00486	—	—	—	0,00040	—	0,00010	—
Antimon	0,00268	0,00022	0,00133	0,00044	0,00173	0,00040	0,00186	0,00231
Eisen	0,00019	0,00119	0,00039	0,00035	0,00035	0,00023	0,00012	0,00027
Zink	0,00027	0,00005	0,00041	0,00028	0,00014	0,00023	0,00023	Spur
Nickel	Spur	—	—	—	Spur	—	—	—
Schwefel	Spur	—	0,00042	0,00191	0,00076	0,00160	0,00008	Spur

Wie man aus diesen Zahlen sieht, hatten wir es mit hinreichend verschiedenen Bleisorten zu thun, um erwarten zu können, dass möglicherweise diese Verschiedenheiten bei der Bildung des rothen Bleiweisses nicht ohne Einfluss seien. Die Frage, ob in der That, wie

dies mehrfach behauptet ist, die im Blei vorkommenden fremden Metalle diese Färbung verursachten, musste sich jedenfalls durch die Analyse von rothem Bleiweiss, sowie durch die Ueberführung so abweichender Bleisorten in Bleiweiss beantworten.

Die Untersuchung eines solchen rothen Bleiweisses zeigte nun, dass beim Auflösen desselben in kalter, stark verdünnter, von salpetriger Säure ganz freier Salpetersäure ein schwarzer Rückstand blieb, in welchem sich nach dem Auswaschen Silber, Blei und Schwefel mit Leichtigkeit nachweisen liessen. Eben diese Beobachtung veranlasste uns auch in dem damaligen Stadium der Untersuchung den Schwefelgehalt unserer Bleie festzustellen, da es nicht unwahrscheinlich war, dass die Rothfärbung von Schwefel in der Form von Bleioxysulfid herrühre. Die vollständige Analyse des fraglichen Bleiweisses, von dem 200 Grm. untersucht wurden, ergab nun folgende Zusammensetzung:

A) der in kalter Salpetersäure unlösliche Rückstand	}	Silber	0,00210 pCt.
		Blei	0,00115 -
		Schwefel	0,00085 -
B) die salpetersaure Lösung	}	Silber	0,00045 pCt.
		Kupfer	0,00183 -
		Antimon	0,00029 -
		Eisen	0,00043 -
		Nickel	0,00192 -
		Zink	0,00028 -

Der Gehalt an fremden Metallen war also auch hier kaum grösser, als z. B. in No. 5 der uns zu Gebote stehenden Handelsbleie. Um auch die Frage wegen der Schädlichkeit des Schwefels ganz zu erledigen, verschafften wir uns noch schwefelreicheres Blei, welches wir ebenfalls untersuchten und wie die übrigen Sorten in Bleiweiss verwandelten. Durch die Güte des Hrn. Eisenhuth in Mechnich gelangten wir in Besitz einer Reihe von Bleiprobe, wie sie im Verlauf des Zinkentsilberungsverfahrens aus dem Werkblei gewonnen werden.

Es war nämlich:

- a) Werkblei, nachdem es behufs der Entsilberung eingeschmolzen ist.
- b) Dasselbe Blei, zum ersten Male mit Zink behandelt, nachdem die Zinksilberlegirung abgeschöpft ist.
- c) Zum zweiten Male mit Zink behandeltes Blei u. s. w. wie ad b.
- d) Zum dritten Male u. s. w. wie vorher.
- e) Das sub a benannte Blei, nachdem es in rothglühendem Zustande bei Abschluss der Luft 2 Stunden lang mit Wasserdampf behandelt worden.

f) Das sub e benannte Blei; nachdem es nochmals 1 Stunde beim Zutritt der Luft in rothglühendem Zustande mit Wasserdampf behandelt worden. (Fertiges Handelsblei.)

Da es uns lediglich um den Schwefelgehalt zu thun war, so wurden diese Proben nur auf diesen untersucht und zwar ergab a 0,0269 pCt. Schwefel, b zeigte noch eine deutliche Spur, während c bis f so geringe Mengen enthielten, dass aus 80—100 Grm. derselben nach dem Verbrennen in Chlor, das vorgelegte Wasser durch Chlorbarium selbst nach längerer Zeit kaum getrübt wurde.

Durch diese Analysen hatten wir auch Anhaltspunkte genug gewonnen, um hoffen zu können, bei der Ueberführung der uns zu Gebote stehenden Bleisorten No. 1 bis 8 in Bleiweiss nachzuweisen, ob fremde Metalle und bei derjenigen der Bleie a und b, ob Schwefel die Röthung bedinge; waren fremde Metalle die Ursache, so mussten besonders die Nummern 5, 7 und allenfalls 1 Neigung zur Rothfärbung zeigen, war es der Schwefel, so musste man seine Aufmerksamkeit auf die sonst sehr reinen Nummern 3, 4 und 6, sowie auf a und b lenken. Ebenso wichtig schien es uns bei Anstellung der nun folgenden praktischen Versuche auf den Einfluss der verschiedenen Essige, auf diejenigen der Töpfe sowie auf die Wirkung des etwa von aussen her, aus dem Material der Bleibeete, hinzutretenden Schwefelwasserstoffs Rücksicht zu nehmen. Unsere Versuche sollten also auf folgende Fragen Antwort geben:

I) Bedingt der grössere oder geringere Gehalt an fremden Metallen die Rothfärbung des Bleiweisses und welchen Metallen ist die Wirkung zuzuschreiben?

II) Ist der Schwefelgehalt des Bleiweisses durch Erzeugung von Bleioxysulfid das färbende Princip und woher kommt derselbe? Sind es die geringen Mengen aus dem metallischen Blei oder gelangt aus dem Material der Bleibeete Schwefel in das Bleiweiss?

III) Haben die verschiedenen Essige irgend welchen Einfluss auf die Färbung des Bleiweisses?

IV) Ist es einem mangelhaften Process zuzuschreiben, wenn Rothfärbung des Bleiweisses eintritt?

Zur Beantwortung dieser Fragen haben wir nun im Laufe von etwa 7 Monaten eine Reihe von Versuchen angestellt, welche zu folgenden Ergebnissen führten. Die zu prüfenden Bleie wurden jedes für sich in einem eisernen Grapen geschmolzen und mittelst einer Füllkelle mit breiter Schnauze auf eine eiserne schiefe Ebene übertragen. Es gelang so in verhältnissmässig kurzer Zeit aus jeder Bleisorte eine Anzahl gleichmässig dicker, etwa 1 Kilogr. schwerer Platten zu gewinnen, welche wohl gesondert zu den einzelnen Versuchen zurückgestellt wurden. Die zunächst angewandten Töpfe waren nach einem englischen Muster angefertigt, innen bis zur Hälfte glasirt,

aussen ganz unglasirt; der untere Theil war etwas eingeschnürt und fasste etwa 750 C.-C. Wasser. Zur Anlage der Bleibeete liessen wir aussen an der Westseite unseres Laboratoriums von Mauerwerk drei vorn offene, oben mit einem leichten Dach überbaute Räume von je 1 C.-M. Inhalt auführen. Zum Einbetten der Töpfe entnahmen wir aus einer nahen Fabrik frische Gerberlohe. Die Töpfe selbst waren für die Versuche durch eingegrabene Ziffern nummerirt, so dass jeder Irrthum ausgeschlossen blieb.

Versuch I. Je zwei Töpfe wurden jeder mit einer Platte unserer acht Bleisorten und 200 resp. 250 C.-C. Essigsprit von $7\frac{1}{2}$ pCt. eingesetzt und 9 Wochen lang sich selber überlassen. Beim Oeffnen der Beete waren die Bleiplatten nur theilweise oxydirt. Die beiden Töpfe von No. 1, besonders aber von No. 8 zeigten namentlich an der inneren Seite ihrer Platten eigenthümliche rothe Stellen, auf deren Natur wir noch zurückkommen werden. Im Uebrigen war an dem erzeugten Bleiweiss keine bemerkenswerthe Färbung wahrzunehmen.

Versuch IIa. Je ein Topf, mit 700 C.-C. Essig von 6 pCt. und einer Platte Blei beschickt, wurde in der Ecke eines Kellers 11 Wochen lang in Mist und Lohe gebettet, in welche zwei kleine Röhrchen mit frisch bereitetem Wasserstoffschwefel eingesetzt waren, um die Platten während ihrer Oxydation einer langsamen Einwirkung von Schwefelwasserstoff auszusetzen.

Die Platten waren ausgezeichnet corrodirt, das Bleiweiss war, zumal an den dem Schwefelwasserstoff am meisten ausgesetzten Stellen mehr oder minder grau gefärbt, jedoch ohne jeglichen Stich ins Röthliche.

Versuch IIb. Je eine Platte von den 6 uns aus Mechernich zugesandten Bleiprobe *a* bis *f* wurden ebenfalls 11 Wochen auf gewöhnliche Weise in Lohe gebettet.

Die Platten waren sämmtlich stark angegriffen, das Bleiweiss zeigte aber alle Uebergänge von Grüngrau bis rein Weiss. Das Bleiweiss aus dem Werkblei *a* liess deutlich Grünspan erkennen, dasjenige des Handelsbleies *f* dagegen war von tadelloser Schönheit.

Versuch III. *a*) Je ein Topf mit 300 C.-C. destillirten Holzessigs von 7,2 pCt. Essigsäure und einer Platte.

β) Je ein Topf mit 400 C.-C. Essigsprit und zwei Platten.

γ) Je ein Topf mit 300 C.-C. Essigsprit und einer Platte.

δ) Je ein Topf mit 25 Grm. reiner Essigsäure, 125 Grm. Wasser und einer Platte

wurden zusammen 13 Wochen lang eingesetzt.

Die mit Holzessig beschickten Töpfe zeigten nach Beendigung des Versuchs die Platten nur wenig verändert; das Empyreuma des Essigs hatte das Blei förmlich vor der Oxydation geschützt. Sämmtliche übrigen Platten waren recht gut oxydirt und hatten rein weisses

Bleiweiss geliefert, besonders die der Reihe δ , welche mit reiner Essigsäure angesetzt waren.

Versuch IV. α) Je zwei Töpfe von rein cylindrischer Form, aussen und innen glasirt und mit passendem Thondeckel versehen wurden mit 300 Grm. Essigsprit von 8 pCt. resp. 200 Grm. verdünnter Holzessigsäure von 11 pCt. nebst je einer Platte 1 bis 8 beschickt.

β) Je ein Topf von der alten Form wurde mit 200 Grm. verdünnter Holzessigsäure von 11 pCt. und einer Platte beschickt.

γ) Je zwei Töpfe mit 400 Grm. Essigsprit und einer Platte, resp. 600 Grm. Essig und zwei Platten.

Sämmtliche 40 Töpfe wurden 14 Wochen lang in der Lohe gelassen.

Die Platten in den Töpfen α waren nur sehr wenig oxydirt, das gebildete Bleiweiss jedoch überall rein weiss.

Die Platten der Töpfe β waren ebenfalls mangelhaft angegriffen, hatten indess auch nur weisses Bleiweiss geliefert.

In den Töpfen γ waren die Bleie zum Theil recht gut oxydirt, doch zeigte eine ganze Reihe, welche der Rückwand zunächst gestanden hatte, die schon beim Versuch I beobachteten rothen Schichten und zwar so stark, dass das darüber liegende Bleiweiss eine rosa Färbung angenommen hatte.

Die 16 Töpfe γ hatten auf einer Bretterlage über den andern zugleich eingesetzten Töpfen gestanden und waren mit Brettern und einer dicken Loheschicht bedeckt worden. Das während des Versuches vielfach feuchte Wetter hatte dieser aufliegenden Lohe ihre sonst lockere Beschaffenheit genommen und sie stark verfilzt. Die die Töpfe bedeckenden Bretter waren durch starke Pilzbildung fest mit denselben verwachsen. Offenbar hatte die hierdurch gehemmte Luftcirculation eine grosse Rolle bei den beobachteten Erscheinungen gespielt.

Bei näherer Besichtigung der rothgefärbten Platten stellte sich heraus, dass die Färbung besonders auf der Innenseite der Platten zu bemerken war. Das Blei war zunächst mit einer ziegelrothen, leicht abblätternden Schicht bedeckt, welche nicht selten in einen dünnen gelben Ueberzug auslief. Darauf legte sich dann das mehr oder minder rosa gefärbte Bleiweiss.

Die fünf Versuchsreihen lehren nun Folgendes. Der Gehalt an fremden Metallen in den Handelsbleien, namentlich, wie erst kürzlich behauptet worden ist, der Gehalt an Silber, übt auf die Farbe des Bleiweisses keinen Einfluss, natürlich in der Voraussetzung, dass diese Verunreinigungen sich innerhalb der üblichen Grenzen halten. Auch Hampe hat bereits in seiner oben erwähnten Abhandlung, die Ansicht, dass die fremden Metalle des Bleies die Ursache der rothen

Färbung des Bleiweisses seien, ausführlich zu widerlegen gesucht. Der Silbergehalt in dem Blei No. 5 überschreitet bei weitem den Maximalgehalt der jetzigen Handelableie an Silber, nichtsdestoweniger zeigte das daraus gewonnene Bleiweiß keine besonderen Eigenschaften. Auch der Kupfergehalt, der grade bei No. 5 ebenfalls bedeutend ist, kann nicht als irgendwie nachtheilig angesehen werden. Noch viel weniger darf man, wie auch wohl geschehen ist, dem Eisen die Schuld geben. Die in den Bleien gefundenen Eisenmengen sind unerheblich, und es ist noch sehr die Frage, ob sie nicht theilweise aus den grossen zur Analyse angewandten Wasser- und Säuremengen stammen, deren auch noch so geringe Verunreinigung mit Eisen sich schliesslich in dem Untersuchungsmaterial concentrirt. Dass auch der Schwefel unschädlich ist, beweisen die Versuchsreihen IIa und IIb. Wir selbst haben eine Zeitlang geglaubt, die als Bleioxysulfid bekannte rothe Verbindung sei das Färbende in dem rothen Bleiweiss. Verleitet wurden wir zu dieser Annahme, wie schon oben angedeutet, dadurch, dass in dem, bei der Lösung des rothen Bleiweisses erhaltenen schwarzen Rückstand sich Schwefel nachweisen liess. Die schwefelreichsten Bleie No. 4 und 5 zeigten aber in dem Versuche IIa, dass auch sie reines Bleiweiss zu liefern im Stande sind. Die Versuche IIa und IIb thun also dar, dass weder der von aussen zugeführte Schwefel noch der bereits in den Bleien enthaltene, eine rothe Färbung bedingt.

Auch die Verschiedenheit der Essige scheint uns nicht von Bedeutung. Unsere Versuche haben allerdings ergeben, dass der gewöhnliche, einmal destillirte Holzeisig ein sehr schlechtes Material für die Bleiweissfabrikation darstellt, und dass ein starker reiner Branntweinessig von 8 bis 10 pCt. bei weitem die günstigsten Resultate liefert; irgend einen Einfluss auf die Färbung hat jedoch keiner der angewandten Essige geübt.

Es bleibt somit nur noch übrig, die rothe Färbung einem mangelhaften Process zuzuschreiben, und die weiteren Ausführungen werden zeigen, dass dies in der That das Richtige ist.

Schon in dem Versuch I beobachteten wir an einzelnen Platten eine deutlich ziegelrothe Schicht, welche leicht von dem darunterliegenden metallischen Blei abblätterte. In dem damaligen Stadium der Untersuchung hielten wir den Schwefel für die Ursache dieser Erscheinung und mochten diese Ansicht selbst dann noch nicht ganz aufgeben, als sich herausstellte, dass grössere Mengen von Schwefel in der rothen Verbindung nicht nachzuweisen waren. Als wir nun in der Versuchsreihe IIa an denselben Bleien, welche die Rothfärbung gezeigt hatten, nicht die geringste Färbung wahrnahmen und ohne Ausnahme Bleiweiss von guter Beschaffenheit erhielten, als endlich

auch die folgende Versuchsreihe das Irrige unserer Meinung bewies, mussten wir schon nach anderen Ursachen forschen und waren nicht wenig erfreut, in dem Versuch IV ein überzeugendes Resultat zu gewinnen. Hier wurden die rothen Schichten in verstärktem Grade beobachtet und es war nicht mehr zu zweifeln, dass ihre Entstehung dem Process selbst zuzuschreiben sei und dass wir es mit einer fremde Metalle ausschliessenden Bleiverbindung zu thun hatten. Obwohl es von vornherein unwahrscheinlich war, dass hier eine höhere Sauerstoffverbindung des Bleies vorläge, so hielten wir es doch für nöthig, da die Aehnlichkeit des rothen Körpers mit Mennige eine zu grosse war, vergleichende Versuche anzustellen. Mit Salpetersäure übergossen färbt sich die Mennige wie bekannt, schwarzbraun, indem sich das Bleioxyd derselben unter Hinterlassung von braunem Bleihyperoxyd auflöst. Unsere Verbindung entwickelt zunächst Kohlensäure, aus beigemischtem Carbonat stammend, dann löst sie sich, besonders bei gelindem Erwärmen langsam zu einer klaren Flüssigkeit. In der Lösung ist nichts als Bleinitrat enthalten. Rauchende Salzsäure entwickelt aus Mennige Chlor unter Abscheidung von Chlorblei, während die neue Verbindung sich ohne Chlorentwicklung ebenfalls in Chlorblei umwandelt; ebensowenig wie Chlor, wurde aber die geringste Spur Schwefelwasserstoff dabei frei. Chamaeleonlösung übt auf Mennige keine Wirkung, wird aber von dem rothen Körper sofort entfärbt. Wir wollen bei dieser Gelegenheit nicht unerwähnt lassen, dass das Bleiweiss, in welchem die rothen Schichten vorkamen, mit Wasser ausgezogen basisches Bleiacetat in Lösung gab, welches ebenfalls Chamaeleon entfärbt. Gutes Bleiweiss gab diese Bleiverbindung nicht in merklicher Menge an Wasser ab, so dass der Auszug auf Chamaeleon sogar wie nicht reagirte. Wird Mennige auf Platinblech mässig erhitzt, so färbt sie sich dunkel, nimmt aber beim Erkalten ihre frühere Farbe wieder an. Verfährt man dagegen mit der neuen Verbindung ebenso, so kommt ein Punkt, wo dieselbe plötzlich zu Bleioxyd verglimmt. Letzteres Verhalten führte uns zur richtigen Erkenntniss des Körpers. Das nach dem Verfahren von Dulong durch Erhitzen des oxalsauren Bleies dargestellte Suboxyd zeigt nämlich genau dasselbe Verhalten. Wir stellten diese Verbindung frisch dar und vermochten sowohl die Entfärbung der Chamaeleonlösung als auch das Verglimmen beim mässigen Erhitzen herbeizuführen. Es bleibt in der That kein Zweifel, dass wir es mit einem Körper zu thun haben, welcher dem Bleisuboxyd sehr nahe steht. Die fragliche Substanz entspricht offenbar einer ähnlichen Verbindung des Bleisuboxyds mit dem Bleioxyd, wie die bereits bekannte Verbindung des Bleihyperoxyds mit dem Bleioxyd, die Mennige. Das Gelb des Bleioxyds und das Braun des Hyperoxyds oder des Suboxyds geben in molekularer Mischung Roth. Diese verschiedentlich beobachteten Er-

scheinungen sind erst kürzlich von Stein *) in geistreicher Weise interpretirt und wir können zum Belag unserer Ansicht nur auf seinen interessanten Aufsatz „zur Theorie der Körperfarben“ verweisen.

Die Entstehung einer solchen Verbindung ist unschwer zu erklären. Ein schlechter Gährprozess, wie er in den Bleibeeten durch mangelhaften Luftzutritt leicht stattfinden kann, hindert die völlige Oxydation des Bleies und das Suboxyd mengt sich in stärkerem oder geringerem Grade dem erzeugten Carbonat bei, welches dadurch mehr oder minder rosa gefärbt erscheint. Es ist daher nicht unmöglich, dass unter Umständen die Folgen eines solchen Fehlers vorübergehend sind und dass die rothe Verbindung sich im Laufe der Oxydation wieder in Bleioxyd und Bleicarbonat umsetzt. Die auf der Oberfläche des Bleis beobachteten gelben Schichten, die nichts anderes als Bleioxyd sind, deuten diese Möglichkeit genügend an.

Es bleibt nur noch übrig, festzustellen, ob die Rothfärbung des Bleiweisses, auf die man eigentlich erst in neuerer Zeit aufmerksam geworden ist, unter allen Umständen ihren Ursprung einem schlecht geleiteten Process verdanke. Das uns zu Gebote stehende rothe Bleiweiss, welches in Logen bereitet sein soll, unterscheidet sich von dem durch uns dargestellten dadurch, dass es mehr seiner ganzen Masse nach gefärbt ist. Der Bruch zeigt allerdings auch eine dem metallischen Blei nächstliegende stärker gefärbte Schicht, worauf erst eine schwach rosafarbene folgt; das Bleiweiss ist aber viel derberer Consistenz und daher selbst die auf dem Blei liegende Schicht zu carbonathaltig, als dass man damit noch die Verwandtschaft mit Bleisuboxyd überzeugend nachweisen könnte. Wir vermochten nur mit dem fein geschlammten und mit Wasser erschöpften Carbonat eine schwache Reduction von Chamaeleonlösung herbeizuführen. Es scheint demnach auch hier die Anwesenheit von Bleisuboxyd angedeutet. Dafür, dass die fremden Metalle nicht an der Färbung theilhaftig sind, dürfte noch folgender Versuch als Beweis gelten. Das fragliche rothe Bleiweiss wurde durch gelindes Glühen in Oxyd verwandelt; es wurde ferner eine gleiche Menge des Bleiweisses in Essigsäure gelöst und mit dem Oxyd digerirt. Die so erhaltene Bleisubacetatlösung gab beim Ausfällen mit Kohlensäure ein ganz weisses Bleiweiss.

Ist auch bei diesem Bleiweiss die oben erwähnte Bildung von Bleisuboxyd und Bleioxyd das Rothfärbende, so ist offenbar die Ursache davon in einem mangelhaften Process zu suchen. Dem steht freilich die Angabe des Fabrikanten entgegen, welcher aus dem fraglichen Blei immer rothes Bleiweiss erhalten zu haben angiebt, während er aus einer andern, zugleich und unter denselben Bedingungen eingesetzten Bleisorte stets gutes und rein weisses Bleiweiss erzeugte.

*) Journ. f. pract. Chemie 1871. Bd. IV. 276.

Dieser Widerspruch mit den Ergebnissen unserer Versuche wird sich jedoch ebenfalls lösen lassen, wenn es uns einmal gelingt, bei erneutem Auftreten von rothem Bleiweiss von einem solchen Blei und dem daraus gebildeten Produkt grössere Mengen, als uns bisher zur Verfügung standen, in die Hände zu bekommen.

Berlin, den 25. April 1872.

144. T. E Thorpe und John Young: Ueber die vereinigte Wirkung von Wärme und Druck auf die Paraffine.

(Eingegangen am 14. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In einer am 9. März 1871 vor der *Royal Society* gelesenen vorläufigen Mittheilung haben wir die vereinigte Wirkung von Wärme und Druck auf die festen Paraffine beschrieben. Wir haben gezeigt, dass diese Körper, in geschlossenen Gefässen einer hohen Temperatur ausgesetzt, unter Entwicklung von nur wenig Gas sich nahezu vollständig in Kohlenwasserstoffe verwandeln, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleiben. Diese Umwandlung kann leicht in kleinem Maassstabe bewirkt werden. Einige Gramm gewöhnlichen Paraffins werden in eine starke, V-förmig gebogene Verbrennungsröhre eingeschmolzen; die Röhre ist mit Drahtgeflecht wohl umgeben und der das Paraffin enthaltende Schenkel in einem Gasverbrennungssofen seiner ganzen Länge nach mässig erhitzt. Wenn die Wärme geeignet regulirt wird, so destillirt das Paraffin rasch über und erstarrt in dem kalten Theil der Röhre. Die Gasflammen werden nun niedergeschraubt, die Röhre umgedreht und das Paraffin von Neuem destillirt. Nach wenigen Wiederholungen dieses Processes gewinnt das Paraffin Butterconsistenz und die Wärme der Hand genügt, es zu verflüssigen, und nach etwa einem Dutzend Destillationen bleibt der grössere Theil der Substanz beständig flüssig. Es scheint unerlässlich zu sein, das Paraffin auf diese Weise überzudestilliren und zu verdichten; durch blosses Erhitzen in der Röhre und Zurückfliessenlassen der verdichteten Dämpfe wird die Umwandlung in flüssige Produkte niemals erreicht. Auch scheinen nur die Paraffine vom höchsten Siedepunkt, welche unter gewöhnlichen Umständen fest sind, eine solche Umsetzung zu erfahren. Die Schnelligkeit, mit welcher die Verwandlung in flüssige Kohlenwasserstoffe vor sich geht, ist dem Anscheine nach abhängig von der complicirteren Zusammensetzung. Wir haben die Grenzen, innerhalb welcher Zersetzung stattfindet, nicht mit Bestimmtheit festgestellt, aber wir haben gefunden, dass eine Mischung von Paraffinen und Olefinen, welche bei etwa 255° siedet, in einer zuge-

schmolzenen Schenkelröhre wiederholt vorwärts und rückwärts destillirt werden konnte, ohne die geringste Veränderung zu erleiden.

Wir haben die Umwandlung festen Paraffins in flüssige Produkte in grösserem Maassstabe wiederholt, in der Hoffnung, Einblick in die Constitution der höheren Glieder der Kohlenwasserstoffreihe $C_n H_{2n+2}$ zu erhalten. Das hierzu verwandte Paraffin war aus Kohlen-schiefer dargestellt; es schmolz bei 46° und hatte (wenn es unter Druck erstarrt war) das spec. Gew. 0.906 bei 13° . Es bestand aus:

C: 85.14
H: 14.81

99.95

$3\frac{1}{2}$ Kilo Paraffin lieferten etwa 4 Liter flüssiger Kohlenwasserstoffe, welche nach ihren Siedepunkten sich in folgender Weise schieden:

Siedepunkt unter 100°	. . .	0.3 Liter
von $100-200^\circ$		1.0 -
von $200-300^\circ$		2.7 -
		<hr/> 4.0

Eine beträchtliche Menge Substanz, welche bei den Temperaturen des Quecksilberthermometers nicht überdestillirt werden konnte, blieb in der Retorte zurück und wurde beim Abkühlen fest. Wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether liess diese Substanz mit dem constanten Schmelzpunkt $41^\circ.5$ erhalten. Sie bestand aus:

C: 85.19
H: 15.34

100.53

Die Einwirkung von Brom auf diesen Körper bewies, dass er der Reihe $C_n H_{2n+2}$ angehört. Wurde er in der oben beschriebenen Weise in einer geschlossenen Röhre erhitzt, so wurde er leicht in flüssige Kohlenwasserstoffe gespalten, welche sich als eine Mischung von Körpern der Formel $C_n H_{2n+2}$ und $C_n H_{2n}$ erwiesen.

Die vier Liter Flüssigkeit wurden einer systematischen fractionirten Destillation über Natrium unterworfen; der grössere Theil der Operation wurde in einem Apparate nach Warren vollzogen. Auf diese Weise wurden folgende Antheile abgeschieden (die Siedepunkte sind uncorrectirt):

1) $35-37^\circ$	7) $193-195^\circ$
2) $65-70^\circ$	8) $212-215^\circ$
3) $94-97^\circ$	9) $230-235^\circ$
4) $122-125^\circ$	10) $252-255^\circ$
5) $145-148^\circ$	11) $273-276^\circ$
6) $170-172^\circ$	12) $290-295^\circ$

Mit Hilfe von Brom wurde gezeigt, dass alle diese Portionen Mischungen von Kohlenwasserstoffen der Aethylen- und Sumpfgasreihe seien und es wurde mit Hilfe desselben Reagens auch bei jeder der Versuch gemacht, die relative Menge der Glieder jeder dieser Reihe zu bestimmen. Hierbei zeigte sich, dass in den niedriger siedenden Antheilen (bis zu 200°) die Glieder der Sumpfgasreihe in merklich gleicher Menge vertreten waren, wie die Glieder aus der Reihe des ölbildenden Gases. So erwies sich der zwischen 65—70° siedende Antheil als eine Mischung von gleichen Theilen Hexylen und Hexan; der Antheil vom Siedepunkte 94—97° bestand ebenso aus äquivalenten Mengen von Heptylen und Heptan. In den höher siedenden Portionen ist jedoch der Körper der Sumpfgasreihe entschieden vorwaltend.

Nach der Behandlung mit Brom konnten die Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n+2}$ in reinem Zustande dargestellt werden. Wir erhielten:

	Siedepunkte.			
Pentan	35—37°			
Hexan	67—68°	spec. Gew. bei 18°	0.6631	
Heptan	97—99°	- - - 18°.	0.6913	
Octan	122—125°	- - - 15°.	0.7165	
Nonan	147—148°	- - - 13°.	0.7279	

Nach ihrem spec. Gewichte und ihren Siedepunkten gehören diese Kohlenwasserstoffe mit aller Wahrscheinlichkeit zur Klasse der normalen:



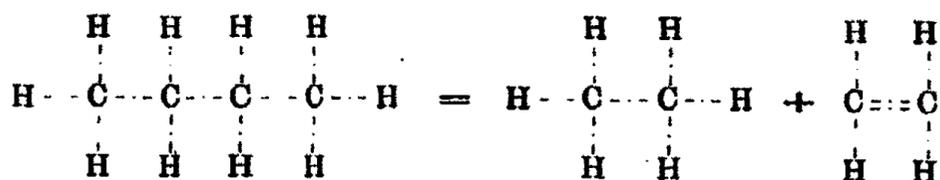
Die Gegenwart der Glieder aus der Aethylenreihe haben wir nicht nur durch die Einwirkung des Broms festgestellt, sondern wir haben auch eine Anzahl gebromter Produkte dargestellt. Wir erhielten so:

	Siedepunkte.			
$C_5 H_{10} Br_2$	184—188°			
$C_6 H_{12} Br_2$	195—200°	spec. Gew. bei 20°	1.5967	
$C_7 H_{14} Br_2$	erleidet Zersetzung	- - - 18°.	1.5146	
$C_8 H_{16} Br$	185—190°			
$C_8 H_{16} Cl_2$	bei etwa 235°	unter Zersetzung		
$C_9 H_{17} Br$	208—212°			

Wir haben ferner einige wenige Abkömmlinge der Glieder aus der Sumpfgasreihe dargestellt und die Einwirkung von Untersalpetersäure auf das bei 122—125° siedende Gemisch untersucht.

Die Zersetzungsweise des Paraffins unter dem Einflusse von Wärme und Druck scheint eine allgemeine zu sein für die höheren Glieder der normalen Kohlenwasserstoffreihe. Wenn man bei den Paraffinen die Kohlenstoffatome in einfacher Bindung kettenartig an-

einandergereiht denkt, so ergibt sich die gleichzeitige Entstehung von Kohlenwasserstoffen der Sumpfgas- und Aethylenreihe selbstverständlich als eine Lockerung der Affinitäten in der CH_2 -Gruppe. Unter dem Einflusse der Hitze werden diese Gruppen getrennt und vereinigen sich wieder zu gesättigten Kohlenwasserstoffen. Nehmen wir der Einfachheit wegen an, dass diese Zersetzung bei einem der niederen Glieder, beim Butan stattfindet, so mag sie auf folgende Weise dargestellt werden:



Wir können hinsichtlich des exacten Vorgangs bei dieser Zersetzung nur wenig directe Beweise darbringen: ob sie von einer stufenweisen Entbindung von Aethylen begleitet ist und das Hydrür eines Alkoholradicales mit höherem Kohlenstoffgehalt zurückbleibt oder ob das Paraffin auf einmal sich spaltet in ein Hydrür und einen Oelbildner, welche wie in der obigen Gleichung die nehmliche Anzahl Kohlenstoffatome enthalten. Keine dieser Annahmen ist durch das Experiment in mancher Weise begründet. Wenn die Einwirkung der Wärme die erstere Art der Zersetzung verursacht, so müssen wir nach lang fortgesetzter Erhitzung eine grössere Menge von Aethylen erhalten, besonders wenn der verflüssigte Antheil reich an Hydrüren von niedrigerem Molekulargewicht ist; aber wie bereits bemerkt, ist die Verflüssigung mit einer verhältnissmässig nur geringen Gasentwicklung begleitet. Andererseits zeigte eine Bestimmung der Brommenge, welche nöthig war, um die über 200° siedenden Kohlenwasserstoffe bleibend roth zu färben, dass das Verhältniss der Hydrüre zu den Oelbildnern in den verschiedenen Mischungen stufenweise mit der Vergrösserung des Molekulargewichtes anwächst.

Es wäre ohne Zweifel interessant gewesen, das Mengenverhältniss der aus dem zersetzten Paraffin abgeschiedenen zwölf Portionen zu bestimmen. Aber wenn man bedenkt, dass deren Trennung nur nach mehreren tausend Destillationen bewirkt werden konnte, so wird es augenscheinlich, dass nach so lange fortgesetzter Behandlung die Quantitäten keinen Schluss erlauben auf die in der ursprünglichen Flüssigkeit enthaltenen Mengen. Doch scheint es, als ob die bei $94-97^\circ$ sowie die bei $122-125^\circ$ siedenden Flüssigkeiten, wenn überhaupt, jedoch nur um ein geringes weniger betrügen, als die bei $252-255^\circ$ und $273-276^\circ$ siedenden Antheile.

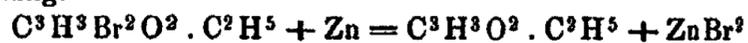
145. W. Caspary und B. Tollens: Ueber den Acrylsäure-Aether und die Acrylsäure.

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

Verschiedenen Chemikern, welche über die Acrylsäure gearbeitet haben, war es nicht gelungen, die Aether derselben rein darzustellen; denn, wenn auch Redtenbacher's Versuche ein theilweises Gelingen boten, ergaben doch die von Claus, sowie neuerlich von Linneemann*) veröffentlichten ein völlig negatives Resultat.

Auf dem Wege, welcher zur Acrylsäure führte**), sind wir jetzt zum Acrylsäure-Aether gelangt, nämlich durch Entbromung des Aethers der Bibrompropionsäure mittelst Zink und Schwefelsäure in alkoholischer Lösung. Nach Beendigung der ziemlich lebhaften Reaction vermischt man mit Wasser und destillirt einen Theil ab, worauf man aus diesem stark alkoholhaltigen Destillate durch systematisches Destilliren mit Wasser und Vermischen mit Kochsalz den stets zuerst übergehenden Aether gewinnt. Nach wiederholtem Waschen mit Kochsalzlösung und Trocknen mit Kupfervitriol und darauf Chlorcalcium destillirte er bei 100—101° und gab 60.42 pCt C und 8.25 pCt. H statt 60 pCt. C und 8 pCt. H, welche sich für die Formel $C^3H^3O^2 \cdot C^2H^5$ berechnen. Substanz einer zweiten Darstellung von 100—102° Siedepunkt ergab 59.49 pCt. C und 7.94 pCt. H. Es ist der Acrylsäure-Aether eine farblose, höchst durchdringend, jedoch nicht unangenehm riechende Flüssigkeit, welche etwas die Haut ätzt.

Er entsteht aus dem Bibrompropionsäure-Aether nach folgender Gleichung:



Wenn man bei der Bereitung nicht sehr sorgfältig wäscht, und nicht mit Chlorcalcium trocknet, zeigt das erhaltene Produkt einen bei circa 80° liegenden Siedepunkt, der sich allmählig auf 95° erhöht, und bei der Analyse wurden 54.05 und 55.47 pCt. C gefunden; wahrscheinlich war noch Alkohol beigemischt. (Redtenbacher fand ähnliche Zahlen.)

Freie Acrylsäure haben wir schon vor längerer Zeit mittelst des Bleisalzes auf dem Redtenbacher'schen Wege bei 170—190° erhalten; es ist eine höchst eigenthümlich stechend riechende Flüssigkeit, deren Hauptmenge bei 140—145° übergeht. Durch theoretische Betrachtungen (Vergleichung der Schmelzpunkte von Zimmtsäure und Hydrozimmtsäure, Crotonsäure und Buttersäure u. s. w.) wurden wir veranlasst, ihr einen relativ hohen Schmelzpunkt beizulegen, und in der That bildeten sich bei —15° in der Flüssigkeit quadratische Tafeln, welche ungefähr

*) Annalen der Chemie und Pharmacie 163, S. 95.

**) Diese Berichte 1871, S. 806.

die Hälfte derselben ausmachten. Versuche, die Krystalle von Flüssigkeit zu befreien, sind bis jetzt erfolglos geblieben, sie schmelzen stets sehr leicht wieder und ebenso die Fraction 100 — 110°, welche einmal sogar völlig erstarrt war.

Eine Umwandlung, wie Linnemann sie an seiner festwerdenden Acrylsäure beschreibt, haben wir nicht beobachtet.

Wir hoffen in Kürze über den beschriebenen Aether und die übrigen auf analoge Weise darzustellenden Aether der Acrylsäure näher zu berichten und reserviren uns die Untersuchung derselben.

Universitäts-Laboratorium in Göttingen, 17. Juni 1872.

148. V. Wartha: Ueber zweckmässige Gasentwicklungs-Apparate.

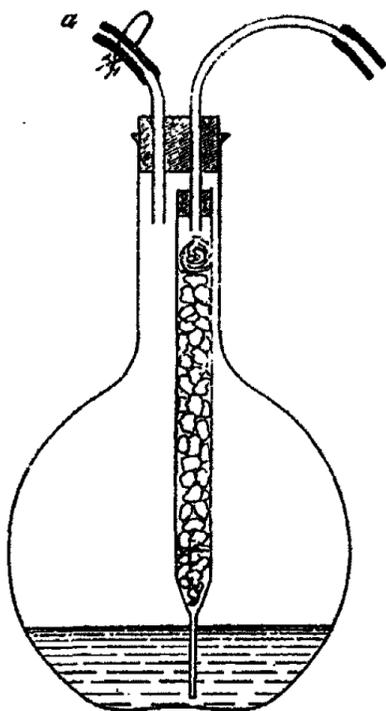
(Eingegangen am 18. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die bisher so zahlreich empfohlene constanten Gasentwicklungs-Apparate beruhen fast durchweg auf dem Princip des Döbereinerschen Zündapparates, bei welchen während des Stillstandes ein mehr oder minder starker Ueberdruck im Apparate herrscht, wodurch die Flüssigkeit abgehalten wird mit dem zu zersetzenden Körper in Berührung zu kommen. Nur zu bekannt ist der Uebelstand dieser Apparate, dass selbst nach Schliessung der Hähne eine im geringen Maasse immer fortdauernde Gasentwicklung nicht vermieden werden kann; man hat zur Beseitigung des genannten Uebelstandes Apparate empfohlen, bei welchen der zu zersetzende Körper in die Säure hineingetaucht und dann wieder emporgezogen oder aber das successive Berühren des Körpers mit der Säure durch höher und niedriger Stellen der dieselben enthaltenden Gefässe hervorgebracht wurde. Erstere Apparate leiden an dem Uebelstand, dass der das Zersetzungs-Gefäss enthaltende Stab durch häufigeren Gebrauch sich rasch abnutzt und oft bei der geringsten Erschütterung des Gefässes Gasentwicklung veranlasst, während mit letzteren Apparaten die Manipulation zu umständlich ist, abgesehen von dem Uebelstande, dass bei Beginn der Entwicklung die mit Salz meist gesättigten Theile der Säure mit dem zersetzenden Körper in Berührung kommen.

In Folgendem will ich einige Apparate beschreiben, die nach meinem Principe zusammengestellt sind, das, wie ich glaube, für diese Zwecke noch nicht angewendet wurde. Ohne Detailbeschreibung wird der in Figur I. abgebildete Apparat verständlich sein, der in der einfachen und so handlichen Form der Spritzflasche besonders bei qualitativen Analysen, wo man oft nur einiger Gasblasen von H_2 , S bedarf, gute Dienste leistet. Durch mehr oder minder starkes Hineinblasen

bei *a* erzeugt man im Innern des Apparates einen geringen Ueberdruck, wodurch die Säure in das zur Spitze ausgezogene, mit Glas-

Fig. I.



splitter, Schwefeleisen und einem Asbest- oder Baumwollenpfropf versehene Rohr eindringt und die Gasentwicklung bewirkt, welche durch einen Druck auf den Quetschhahn *a* wieder aufhört. Bei derartig zusammengestellten Apparaten herrscht also der Ueberdruck nur während der Entwicklung und kann beliebig gesteigert oder vermindert werden, während bei den jetzt gebräuchlichsten Apparaten gerade das Umgekehrte statt findet. Natürlich kann dasselbe Princip in ganz mannigfaltiger Weise je nach dem Zwecke verwendet werden, z. B. lässt sich der Kipp'sche Apparat danach einfach umgestalten, wenn man das Schwefeleisen in die oberste Trichter-
 kugel füllt und das Gasleitungsrohr vom Tubulus der erstern abzweigt, während man durch den Tubulus der mittlern Kugel hineinblasend den Ueber-

druck herstellt. Als Unterlage für das Schwefeleisen, um zu verhüten, dass kleine Stäbe desselben in die Säure herunterfallen, benutzt man am Besten eine durchlöchernte Kautschukplatte. Um aber bei grössern Apparaten die Herstellung des Ueberdruckes zu umgehen und ferner um zu erreichen, dass immer nur die concentrirten Schichten der Säure also die nicht mit Salz gesättigten, mit dem zu zersetzenden Stoff in Berührung treten, habe ich einen Apparat (Figur II.) construirt, der vollständig seinem Zwecke entspricht. Man verwendet am Besten die zwei untern Kugeln des Kipp'schen Entwickelers, setzt oben einen Scheidetrichter auf und verbindet denselben durch einen Kautschuk-schlauch mit der untersten mit der Säure gefüllten Kugel. Will man entwickeln, so öffnet man bei *b* den Quetschhahn und darauf den Hahn des Scheidetrichters; bei Beendigung der Operation hingegen wird nach Schliessen der erwähnten Hähne die Säure mittelst des Kautschukrohres in den Trichter gehoben und kann nicht mehr auf demselben Wege zurück.

Nun kann selbst der Quetschhahn geöffnet werden und doch kann keine Gasentwicklung eintreten, sobald der Trichterhahn geschlossen ist. Einfacher, aber in kleinen Dimensionen, lässt sich dieser Apparat mittelst eines mit Fuss und Tubulatur versehenen Chlorcalciumcylin-

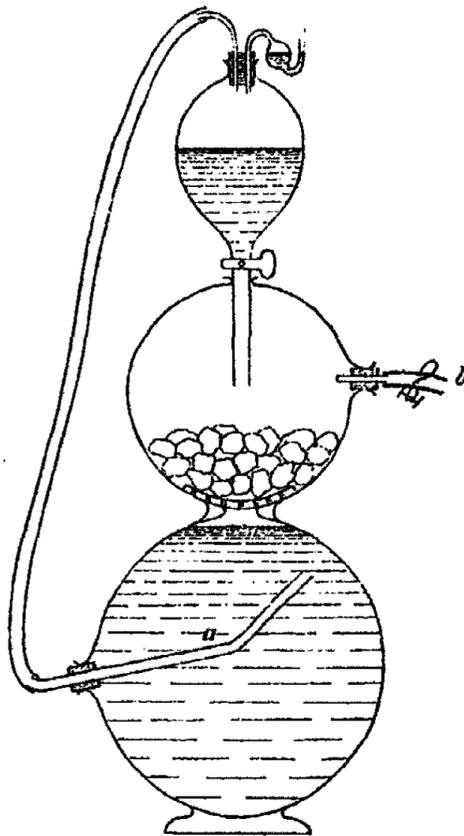
ders und eines kleinen Scheidetrichters herstellen. Die Vortheile dieses Apparates sind augenfällig, denn 1) ist der constante Ueberdruck vermieden; 2) kommen immer nur die am meisten säurehaltigen Theile der Flüssigkeit in Berührung mit den zu zersetzenden Stoffen und endlich 3) ist die Entleerung und Füllung des Apparates sehr vereinfacht, indem man nur nöthig hat das gebogene Ende des Rohres *a* nach unten zu kehren, die concentrirte Lösung mit Hilfe des Kautschukrohres abzuheben und den Trichter mit frischer Säure nach zu füllen. Ich stelle jetzt einen ähnlichen Apparat zusammen, um mit Hilfe desselben Wasser auf beliebige Höhen zu heben und dann zum in Gangsetzen der Bunsen'schen Wasserpumpe zu verwenden: ich glaube, dass mit Hilfe dieses Apparates mit sehr geringer Wassermenge

und geringen CO_2 -Verbrauch es gelingen wird stundenlang die Pumpe in Gang zu erhalten; ebenso, glaube ich, wird man bei billigen Salzsäurepreisen ähnliche Apparate zum Heben von Säuren und sonstigen Flüssigkeiten auf beliebige Höhe technisch verwerthen können und dadurch die Pumpen vermeiden. Ueber den Stand des erwähnten Apparates sowie über den Säure-Verbrauch und Leistung etc. werde ich später berichten.

Ofen den 16. Juni 1872.

Tech. Laboratorium des Polytechnikums.

Fig. II.



147. W. Markownikoff: Eine Bemerkung.

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

Die Correspondenz aus St. Petersburg, welche in No. 7 der Berichte d. J. erschienen ist, referirt über die von mir, gemeinschaftlich mit H. Tupolef, in der russischen chemischen Gesellschaft gemachte vorläufige Mittheilung, über die Umwandlung der Brombuttersäure in die Isopyroweinsäure und über unsere Absicht in dieser Richtung auch die Bromisobuttersäure zu untersuchen. Hr. v. Richter hat es für nützlich gehalten seinen Bericht mit folgender Bemerkung zu begleiten: „Da die erste (d. h. Isopyroweinsäure) Säure schon von Wislicenus erhalten ist (Ber. II. 720), so bezieht sich diese Mittheilung wohl nur auf die „zweite Säure“ d. h. auf die Säure, welche noch zu erhalten ist. In der von v. Richter citirten Correspondenz aus Zürich wurde über zwei Säuren gesprochen, welche Wislicenus aus Brombuttersäure erhalten hat, von deren die eine krystallinisch, die andere flüssig ist. „Die Säure (krystallinische) ist Brenzweinsäure. Die zweite syrurförmige Säure ist der Brenzweinsäure isomer,“ lautet die Correspondenz. Seit dem Jahre 1869, so viel ich weiss, ist Nichts weiteres darüber mitgetheilt worden. Wir haben gefunden, dass die von uns dargestellte krystallinische Säure bei dem Erhitzen, wenn die gewöhnliche Brenzweinsäure ein Anhydrid giebt, sich in Kohlensäure und Buttersäure spaltet. Wir haben also eine neue krystallinische Brenzweinsäure erhalten. Diesen Unterschied zwischen den Resultaten unserer Untersuchung und der des Hrn. Wislicenus, hat v. Richter wohl aus den Augen gelassen. Die Arbeit wurde angefangen mit der Absicht die Isomerie dieser Gruppe der Säuren zu erklären; da mir aber, wegen einiger Ursachen, die weitere Benutzung des Laboratoriums unmöglich wurde, so werden die Untersuchungen über die Isomerie der beiden krystallinischen Brenzweinsäuren später von H. Tupolef mitgetheilt werden. Die weiteren Untersuchungen in der oben angedeuteten Richtung glaube ich das Recht zu haben mir vorzubehalten.

Nijni-Nowgorod, 7/19. Juni.

148. A. Ladenburg: Ueber die Reductionsprodukte des Kieselsäureäthers.

(Schluss. *)

(Eingegangen am 22. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus).

Wie in meiner letzten Mittheilung angegeben, unterliegt auch der Silicoheptyläthyläther der Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium. Damals glaubte ich, dass bei dieser Reaction kein Siliciumäthyl gebildet werde: die gegen 150° siedenden Flüssigkeiten waren in conc. Schwefelsäure vollständig löslich, während andererseits eine bei 107° siedende Verbindung entstanden war, welche ich als das einzige siliciumhaltige Produkt der Reaction auffasste. Meinen Irrthum wurde ich erst gewahr, als ich wiederholt aber vergeblich versuchte, was meiner Anschauung nach möglich sein musste, alle gegen 150° siedenden Fractionen in den bei 107° siedenden Körper überzuführen. Als ich jetzt die immer noch gegen 150° siedenden Theile von Neuem mit Schwefelsäure zusammenbrachte, zeigten sie sich darin fast vollständig unlöslich und es gelang mir leicht aus diesen reines Siliciumäthyl abzuscheiden. Ueber die Eigenschaften dieses Körpers habe ich wenig Neues anzugeben, mit Ausnahme des spec. Gewichts, welches bei 0° zu 0,8841 gefunden wurde.**)

Neben dieser Verbindung entsteht gleichzeitig eine Flüssigkeit, deren Analyse zur Formel $\text{Si C}_6 \text{H}_{16}$ führte. Zur Bildung derselben aus $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3(\text{OC}_2\text{H}_5)$ findet nicht nur eine Sauerstoffentziehung statt, sondern es muss auch C_2H_4 austreten. Dieses entweicht gasförmig, was ich durch die Bildung von Aethylenbromür nachweisen konnte. Dem entsprechend ist die Einwirkung von $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und Na auf den Silicoheptyläthyläther weit energischer als die auf Kieselsäureäther und dessen erste Reductionsprodukte, so dass man hier nicht die ganze Menge des Natriums von vornherein zusetzen darf.

Der Silicoheptylwasserstoff $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{H}$ ist eine bei 107° siedende farblose Flüssigkeit, deren Geruch an die Kohlenwasserstoffe des Petroleums erinnert. Sie ist in Wasser und Schwefelsäure unlöslich, in Alkohol und Aether löslich. Ihr spec. Gewicht

*) Vergl. diese Ber. 1871, 726 u. 906; 1872, 319.

***) Friedel & Crafts (Ann. chim. phys. (4) XIX.) haben dasselbe bei 22°,5 zu 0,7657 gefunden, welche Zahl ich in meiner früheren Mittheilung mit den bei 0° bestimmten spec. Gewichten der anderen Reductionsprodukte des Kieselsäureäthers zusammenstellte. Führt man die richtige Zahl ein, so hat man die Tabelle:

	Spec. Gew. bei 0°
Kieselsäureäther $\text{SiO}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	0,9676
Orthosilicoproponäther $\text{SiO}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_2$	0,9207
Siliciumdiäthyläther $\text{SiO}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	0,8752
Silicoheptyläthyläther $\text{SiO}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$	0,8414
Siliciumäthyl $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	0,8841

bei 0° ist 0,7510; ihre Dampfdichte wurde im Wasserdampf zu 118,5 gefunden, während das Molekulargewicht 116 beträgt.

Brom reagirt mit ausserordentlicher Heftigkeit und unter HBr-Entwicklung auf die neue Verbindung; um das Reactionsprodukt zu gewinnen muss man mit grosser Vorsicht und in stark gekühlten Gefässen arbeiten. Nach dem Zusatz der gleichen Molekülzahl Brom zu dem Siliciumkohlenwasserstoff verschwindet die Farbe nicht mehr und es wird dann selbst bei gelindem Erwärmen kein Brom mehr aufgenommen. Schon dies gab zur Vermuthung Raum, es sei das mit dem Silicium verbundene, vor den andern ausgezeichnete Wasserstoffatom, welches durch Brom vertreten werde. Ein Körper von der Formel $\text{Si C}_6 \text{H}_{15} \text{Br}$ lässt sich auch leicht aus dem Produkt isoliren. Die ganze Menge siedet zwischen 159° und 168°; die Analyse des zwischen 159° und 163° siedenden Theils führt zu richtigen Zahlen.

Das Silicoheptylbromür ist eine, an der Luft stark rauchende, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die übrigens durch Wasser erst nach längerer Zeit vollständig zerlegt wird. Dass dieselbe ihrer Structur nach dem früher beschriebenen Silicoheptylchlorid entspricht, habe ich durch Zersetzung mit verdünntem Ammoniak und mit Kali nachweisen können. Im ersten Fall entsteht ein Gemenge von Triäthylsilicol und Silicoheptyloxyd, bei der Zerlegung mit Kali nur die letztere Verbindung.

Der Silicoheptylwasserstoff wird von rauchender Salpetersäure schon in der Kälte sehr heftig angegriffen, was ihn wesentlich von dem Siliciumäthyl unterscheidet. Auch rauchende Schwefelsäure wirkt unter Entbindung von SO_2 ein, durch gelindes Erwärmen wird die Reaction beschleunigt, und nach kurzer Zeit ist die ganze Menge der Siliciumverbindung in Lösung gegangen, aus welcher sie durch Wasser abgeschieden werden kann. Das so erhaltene gewaschene und getrocknete Oel siedet zwischen 150 und 270°; die Hauptmenge zwischen 228 und 232°; sie ist Silicoheptyloxyd $\text{Si}_2 (\text{C}_2 \text{H}_5)_6 \text{O}$. Leicht erklärlich waren die höher siedenden Antheile, welche offenbar von einer Beimengung von Siliciumdiäthyloxyd $\text{Si C}_4 \text{H}_{10} \text{O}$ herrührten. Dieses kann, wie mich die Oxydation des Triäthylsilicols gelehrt hatte, durch weitere Einwirkung der Schwefelsäure aus Silicoheptyloxyd entstehen. Schwerer verständlich waren die unter 200° siedenden Fractionen. Wenn auch der Geruch an den des Triäthylsilicols erinnerte, so musste ich doch Anfangs die Ansicht, dass auch dieses hier auftrate, zurückweisen, da ich schon früher gefunden, aber noch nicht publicirt habe, dass Silicoheptyläthyläther (und wahrscheinlich auch der zugehörige Alkohol) durch Schwefelsäure in Silicoheptyloxyd übergeht, während die letztere Verbindung zur Reinigung stets in Schwefelsäure gelöst und dann durch Wasser wieder abgeschieden werden konnte, also nach den vorliegenden Beobachtungen hierbei

nicht angegriffen wurde. Zur Klärung der Sachlage habe ich eine grössere Menge Silicoheptyloxyd vom Siedepunkt 228—232° in conc. Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Wasser gefällt, ohne die Erhitzung zu vermeiden. Nach dem Waschen und Trocknen wurde das Oel destillirt. Es siedete zwischen 150 und 230°. Durch Fractionirung gelang die Abscheidung einer kleinen Menge zwischen 150 und 160° siedenden Flüssigkeit, welche die Eigenschaften des Triäthylsilicols besass. Es finden also zwischen Silicoheptyl-Oxyd und -Alkohol ganz ähnliche Uebergänge statt, wie zwischen Aethyl-Aether und -Alkohol, da man nicht nur aus letzterem durch Schwefelsäure Aether bilden kann, sondern dieser auch durch längere Einwirkung von heisser Schwefelsäure in Aethylschwefelsäure übergeführt wird, aus welcher durch Destillation mit Wasser Alkohol gewonnen werden kann, wovon auch ich mich überzeugt habe.*)

Die Untersuchung der durch Einwirkung von Zinkäthyl und Natrium auf Kieselsäureäther entstehenden Produkte scheint mir hiermit beendigt zu sein, während in Bezug auf die Reaction selbst, welche zu diesen Verbindungen führt, noch ein gewisses Dunkel schwebt. Die Frage, ob hier eine Sauerstoffentziehung stattfindet, was ich bisher der Einfachheit wegen angenommen habe, hat um so mehr Berechtigung, als Frankland **) durch die Untersuchung der aus Borsäureäther mittelst Zinkäthyl und Zinkmethyl entstehenden Verbindungen zu dem Resultate kam, dass die Reaction nicht als Reduction sondern als Substitution aufgefasst werden müsse. Auch in meinem Fall wird die Frage in ähnlicher Weise gelöst werden können.

Schliesslich hebe ich hervor, dass ich eine Reihe von Versuchen gemacht habe, diese Reaction auch auf andere Verbindungen auszu dehnen. Bei Anwendung von Benzoäther, Phenetol etc. habe ich keine bemerkenswerthen Resultate erzielt: meist findet vollständige Zerlegung des angewandten Aethers statt. Ich habe jetzt Körper gewählt, deren Constitution dem Kieselsäureäther ähnlicher ist und zwar aus praktischen Rücksichten, statt des Orthokohlensäureäthers Orthoameisensäureäther. Ohne mich über meine Beobachtungen jetzt schon näher aussprechen zu wollen, glaube ich angeben zu dürfen, dass meine Bemühungen nicht erfolglos sind.

*) Vergl. Gmelin, Handbuch der Chemie IV., 540.

**) Ann. Chem. Pharm. CXXIX., 124.

149. A. Ladenburg: Ueber die Natur der in den Pflanzen vorkommenden Siliciumverbindungen.

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

Die neueren Arbeiten über Siliciumverbindungen, welche zu einer überraschenden Aehnlichkeit zwischen den chemischen Eigenschaften des Siliciums und des Kohlenstoffs führten, haben eine Hypothese nahe gelegt, über die Art des Vorkommens von Silicium in den Pflanzen. Während früher die Anwesenheit von Kieselsäure in den Pflanzenaschen als ein Beweis für das Auftreten dieser Verbindung in der lebenden Pflanze angesehen wurde, konnte jetzt die Möglichkeit *a priori* nicht bestritten werden, dass wenigstens ein Theil dieser Kieselsäure erst durch die Verbrennung siliciumorganischer Verbindungen entstanden war. Der heutige Standpunkt der Pflanzenphysiologie ist einer solchen Hypothese nicht ungünstig, denn einerseits hat man keine Erklärung für die Bedeutung der Kieselsäure in den Pflanzen und andererseits ist festgestellt, dass gewisse Pflanzen auch ohne Silicium einer gedeihlichen Entwicklung fähig sind. Diese That- sachen sind erklärlich, sobald das Silicium in den Pflanzen als Vertreter des Kohlenstoffs erscheint. Das Vorkommen von Kieselsäure in lebenden Pflanzen steht mit der obigen Annahme nicht im Widerspruch; dieselbe könnte als Zersetzungsprodukt von kohlenstoffhaltigen Siliciumverbindungen aufgefasst werden.

Schwieriger freilich scheint die Bildungsweise solcher Körper aus den im Boden vorkommenden Silicaten. Man könnte versucht sein, die Pflanzen mit einem Apparat zur Reduction der Kieselsäure auszustatten, wie sie ihn nachgewiesenermaassen für die Reduction der Kohlensäure besitzen; *) andererseits könnte man nach P. Thenard's Versuchen **) annehmen, dass der Ackerboden bei einer derartigen Umwandlung thätig wäre.

Nachdem ich durch solche Ueberlegungen geleitet zu dem Schlusse kam, dass die Möglichkeit, siliciumorganische Verbindungen in den Pflanzen zu finden, keineswegs ausgeschlossen sei, schien es mir wünschenswerth, directe Versuche in dieser Hinsicht zu machen, welche ich im Folgenden mittheile.

Zunächst habe ich untersucht, ob nicht der geringe aber constant vorkommende Siliciumgehalt der Cellulose einer Siliciumcellulose oder einer ähnlichen Verbindung zuzuschreiben sei. Zur Entscheidung dieser Frage habe ich gewöhnliches weisses Filtrirpapier (unreine Cellulose) mit verdünnter Salpetersäure und dann mit Kalilauge be-

*) Vergl. Grimaldi, diese Berichte 1872, 487.

**) Comptes rendus LXX, 1412.

handelt, um die freie Kieselsäure und die löslichen und zersetzbaren Silicate zu entziehen. Die Asche einer solchen Cellulose enthält noch circa 40 pCt. Kieselsäure; daneben freilich Eisenoxyd und Kalk, so dass der Siliciumgehalt der Asche für die vorliegende Frage von keiner entscheidenden Bedeutung ist. Ich habe dann reine Cellulose (schwedisches Filtrirpapier) aus der Kupferoxydammoniaklösung wieder durch HCl gefällt, getrocknet und verascht. Diese Cellulose enthält noch zwischen 0,11 und 0,16 pCt. Asche, wovon $\frac{1}{4}$ etwa Kieselsäure, der Rest namentlich Eisenoxyd und Kalk ist, so dass auch dieser Versuch für einen geringen Silicatgehalt der reinsten Cellulose spricht.

Ich habe dann weiter meine Versuche auf Pflanzen ausgedehnt und zwar einstweilen auf sehr siliciumreiche, wie die Schachtelhalme (*equisetum arvense*). Dieselben enthalten gegen 20 pCt. Asche, wovon $\frac{1}{4}$ Kieselsäure ist. Werden sie mit starker Salzsäure und dann mit Kalilauge längere Zeit erwärmt und dann verascht, so sinkt der Aschengehalt auf 16 pCt., wovon nur noch $\frac{1}{10}$ Kieselsäure ist. Schliesslich habe ich den alkalischen Auszug dieser Pflanze auf eine kohlenstoffhaltige Kieselsäure (der Silicopropionsäure ähnlich) geprüft. Zur Reinigung habe ich ihn wiederholt mit HCl gefällt, das Filtrat eingedampft und dann in Kali gelöst, endlich die Lösung der Dialyse unterworfen. Die zurückbleibende Flüssigkeit hinterliess beim Eindampfen eine nahezu reine Kieselsäure, welche beim Verbrennen mit Kupferoxyd nur 1,0 pCt. Kohlensäure gab.

Wenn auch diese Thatsachen nach keiner Seite hin beweisend sind, so glaubte ich sie doch veröffentlichen zu sollen, da sie vielleicht andern Forschern den Weg zu entscheidenden Versuchen ebnen.

Heidelberg, den 22. Juli 1872.

150. L. Henry: Ueber den Propargylalkohol.

(Eingegangen am 14. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In meiner letzten Mittheilung „über die Glycid- und Propargylverbindungen“*) habe ich die Existenz des Propargylalkohols C_3H_3---HO angedeutet. Inzwischen ist es mir gelungen, diesen interessanten Körper zu isoliren und im Zustande der Reinheit darzustellen.

Der Propargylalkohol C_3H_3---HO bildet sich auf dieselbe Weise wie die Propargylverbindungen im Allgemeinen — durch Einwirkung von kaustischem Kali auf einfach gebromten Allylalkohol,

*) Diese Berichte V, S. 449.

Die Bedingungen, unter welchen die Reaction eintritt, sind für den Erfolg der Operation keineswegs gleichgültig. Ohne hier auf die Details, welche die Natur dieser Mittheilung nicht gestattet, einzugehen, will ich nur anführen, dass ich kaustisches Kali auf einfach gebromten Allylkohol C_3H_4Br-HO bei Gegenwart von Wasser habe einwirken lassen.

Der einfach gebromte Allylkohol, mit einem Zusatz einer kleinen Menge Wassers, löst leicht kaustisches Kali auf, und es bildet sich eine helle, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit. Man erhitzt alsdann dieselbe einige Zeit auf einem Sandbade in einem Ballon, der mit einem Rückflusskühlrohr communicirt; eine lebhaftere und energische Reaction tritt sofort ein, die Flüssigkeit fängt an zu sieden und bräunt sich stark, während zu gleicher Zeit Bromkalium sich ausscheidet und am Boden der alkoholischen Flüssigkeit sich absetzt. Man sättigt den Ueberschuss vom angewandten Kali durch Kohlensäure und destillirt nach Zusatz von wenig Wasser zur Flüssigkeit.

Das Destillat scheidet auf Zusatz von kohlensaurem Kali den gebildeten Propargylalkohol in Form einer öligen obenauf schwimmenden Schicht aus.

Die Ausbeute der Operation ist nicht sehr beträchtlich, doch hoffe ich, später bessere Resultate zu erhalten; bis jetzt glaube ich, dass ein geringer Ueberschuss von kaustischem Kali der Quantität des zu erhaltenden Produkts sehr schadet; sodann habe ich ferner auch gefunden, dass Propargylalkohol durch Einwirkung von Natrium auf einfach gebromten Allylkohol sich bildet.

Der so erhaltene Alkohol wurde über festem kohlensaurem Kali getrocknet; bei der ersten Destillation ging er zum grösseren Theil zwischen 105° und 120° C. über. Vollständiger habe ich ihn entwässert durch kaustischen Kalk.

Der Propargylalkohol C_3H_3-HO ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch, der entfernt an den des Aethyl-Propargyläthers erinnert und ist in dieser Hinsicht vollständig verschieden vom Allylkohol. Sein Geschmack ist ausserordentlich brennend auf der Zunge; er ist in Wasser löslich, und bildet Streifen, indem er sich löst; er ist, wie die Alkohole im Allgemeinen, in alkalischen Lösungen, vornehmlich von kohlensaurem Kali unlöslich. Seine Dichte bei $+21^{\circ}$ C. ist 0,9628; er siedet unterm Druck von 762^{mm} bei $110-115^{\circ}$ C. Dies ist annähernd die Temperatur, zu welcher die Analogie führt.

	Siedepunkt.		Siedepunkt.
C_3H_5-HO	$= 60-65^{\circ}$	C_3H_3-HO	$= 82-85^{\circ}$
C_3H_5-HO	$= 96-97^{\circ}$	C_3H_3-HO	$= 115^{\circ}$
	Differenz ungefähr 30°		Differenz ungefähr 30°

Die Dampfdichte des Körpers, im Hofmann'schen Apparat bei 100° genommen, wurde gleich 1,88 gefunden. Die berechnete Dampfdichte ist 1,93.

Vom chemischen Gesichtspunkte betrachtet, zeigt dieser Körper die charakteristischen Eigenschaften der Alkohole, der nicht gesättigten Verbindungen und endlich der Allylenverbindungen im Allgemeinen. Ebenso wie die Alkohole geht er leicht doppelte Umsetzung mit den negativen Chlorüren, Bromüren u. s. w. ein; es wird daher, wie ich hoffe, nicht schwer sein, die vollständige Reihe der Aetherderivate dieses Körpers zu entwickeln.

Wie die nicht gesättigten Verbindungen im Allgemeinen, ist er fähig, Additionsverbindungen zu bilden; er verbindet sich lebhaft mit Brom und bildet damit eine flüssige Verbindung, die, unlöslich und schwerer als Wasser, ohne Zweifel sein Bibromür $(C_3 H_3) Br_2$ HO ist; er vereinigt sich leicht unter Wärmeentwicklung mit wässriger concentrirter Bromwasserstoffsäure, indem er einen einfach gebromten Allylalkohol $(C_3 H_4 Br) HO$ regenerirt.

Gleich den Allylenverbindungen bildet er mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen zeisiggelben, mit ammoniakalischem salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, Verbindungen, die, wie man weiss, äusserst charakteristisch sind.

Die gelbe Kupferverbindung, wenn sie noch feucht ist, bräunt sich sehr schnell an der Luft; erhitzt an der Luft, verbrennt sie lebhaft unter Explosion, indem sie glänzende Funken um sich wirft; sie löst sich in verdünnten Mineralsäuren und regenerirt Propargylalkohol; sie brennt bei Berührung mit Salpetersäure. Ich habe in diesem Körper 53,18 pCt. Kupfer gefunden, die Formel $(C_3 H_2 Cu) HO$ verlangt 53,54 pCt.

Die weisse Silberverbindung zersetzt sich ziemlich rasch am Licht, indem sie röthlich und zuletzt schwarz wird; schwach erhitzt, verbrennt sie lebhaft unter Explosion und hinterlässt einen reichlichen Rückstand von flockichter Kohle. Ich habe in diesem Körper, der einfach bei gewöhnlicher Temperatur in verdünnter Luft über Schwefelsäure getrocknet wurde, 64,2 pCt. Silber gefunden, die Formel $(C_3 H_2 Ag) HO$ verlangt 66,25 pCt.

Der Propargylalkohol brennt an der Luft, wie alle sehr kohlenstoffreichen Körper, mit einer sehr leuchtenden, russenden Flamme.

Wenn das Allylen $C_3 H_4$, wie man allgemein annimmt, die Zusammensetzung $CH - C - CH_3$ und der Aethylpropargyläther die Zusammensetzung $CH - C - CH_2 - (C_2 H_5 O)$ hat, so ist der Propargylalkohol $C_3 H_3 (HO)$ primär und entspricht der Formel $CH - C - CH_2 (HO)$. Wie sich der Körper unter dem Einflusse oxydirender Agentien verhält, habe ich bis jetzt noch nicht untersuchen können.

Ich bedauere lebhaft, heute nicht im Stande zu sein, eine vollständige Analyse vom Propargylalkohol selbst anzugeben. Verschiedene Verbrennungen des Körpers sind inzwischen sowohl von meinem Assistenten Hrn. Dr. L. Bisschopinck als auch von mir selbst gemacht worden; jedoch trotz aller angewandten Vorsicht und Sorgfalt, eine vollständige Verbrennung auszuführen, ist dies bis jetzt noch nicht gelungen; die Kohlenstoffbestimmung ist immer ungenügend geblieben, während die Zahlen für den Wasserstoff genügen, wie aus Folgendem ersichtlich.

C, H, O	Berechnet.	Gefunden.
H	= 7,14 pCt.	7,35. 7,38. 7,12. 7,60 pCt.
C	= 66,28 pCt.	

Angebracht ist es vielleicht, zu bemerken, dass im Allylalkohol 62,07 pCt. Kohlenstoff und 10,34 pCt. Wasserstoff enthalten sind.

Ich werde mich entschliessen müssen, die Kohle getrennt zu bestimmen.

Wie dem auch sein mag, die Eigenschaften, die ich beim Propargylalkohol gefunden habe, und die im Laufe dieser Mittheilung angeführten Zahlen — Dampfdichte, Analysen der Kupfer- und Silberverbindung u. s. w. — werden, wie ich hoffe, für jetzt genügen, die Existenz dieses Körpers in dieser vorläufigen Veröffentlichung festzustellen.

Loewen, den 23. Juni 1872.

151. J. Schreder: Ueber das Sappanin.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Das im Handel vorkommende Extract des Sappanholzes (von *Caesalpinia Sappan*), aus welchem ich mir nach den Angaben von Stenhouse Styphninsäure für eine frühere Untersuchung*) darstellte, giebt, wenn man es nach der von Hlasiwetz bei den Harzen eingeschlagenen Methode mit Natronhydrat schmilzt, reichlich Resorcin und eine gewisse Menge Brenzcatechin. Daneben aber erhält man noch eine andere bisher nicht bekannte Verbindung, die ich vorläufig Sappanin nennen will, und über die ich die folgenden Angaben machen kann.

Die Zersetzung des gepulverten Extractes habe ich nach vorläufigen Proben in grösserem Massstabe ausgeführt, indem ich in einer eisernen Pfanne Partien von je 2 Pfund mit dem 3fachen Ge-

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. 156, S. 244.

wichte Aetznatron (dem Präparate der Sodafabriken) und etwas Wasser so lange erhitzte, bis das starke Schäumen, in welches die Mischung anfangs geräth, nachgelassen hatte, und eine herausgenommene, in Wasser gelöste und mit Schwefelsäure angesäuerte Probe eine dunkel weingelbe Farbe zeigte. (War die Zersetzung des Extractes unvollständig, so ist die Farbe dieser Lösung rothbraun). Hierauf wurde Alles in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure sauer gemacht, filtrirt und mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein bräunlicher Syrup, der nach mehrtägigem Stehen sich in der Regel in einen Krystallbrei verwandelt. Die ausgeschiedenen Krystalle sind das Sappanin; in den Mutterlaugen, die man am Besten mittelst der Bunsen'schen Pumpe absaugt, befindet sich das Resorcin und Brenzcatechin, die in bekannter Weise von einander getrennt werden können.

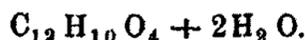
Von dem Sappanin bleiben, wenn man mindestens 8 Tage stehen liess, nur ganz unbedeutende Mengen in den Mutterlaugen. Das Rohprodukt wird nun zunächst mit kaltem Wasser, worin es sehr schwer löslich ist, gewaschen, und dann aus siedendem mehrmals umkrystallisirt. Die Krystallisationsfähigkeit der Verbindung ist so gross, dass bei dieser Reinigung immer nur sehr wenig in den Laugen bleibt. Die Krystalle erfüllen als flimmernde Blättchen von ziemlicher Grösse die ganze Flüssigkeit, sind aber auch nach öfterem Umkrystallisiren meist noch etwas röthlich gefärbt. Thierkohle nimmt das Färbende nicht weg, wohl aber kann die Lösung durch Erhitzen mit etwas Zink und Schwefelsäure völlig entfärbt werden, und die Krystalle erscheinen dann blendend weiss. Es ist indessen der Substanz eigenthümlich, dass sie sich auch in gut verschlossenen Gefässen allmählig wieder etwas färbt. Diese Färbung hat jedoch auf die Zusammensetzung keinen erheblichen Einfluss. Das Sappanin hat keinen sehr ausgesprochenen chemischen Charakter. Es ist neutral und giebt wenig charakteristische Verbindungen. Es löst sich mit Leichtigkeit in Aether, Alkohol und siedendem Wasser. Es ist unlöslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Seine Erkennung erleichtern zwei charakteristische Farbenreactionen: Eisenchloridlösung färbt die wässrige Lösung dunkel kirschroth und unterchlorigsaure Alkalien dunkel grasgrün. Die letztere Färbung geht aber sehr schnell ins Bräunliche über. Beide Färbungen sind ausserordentlich intensiv und weisen noch die kleinsten Spuren nach. Auch Bromwasser ist ein empfindliches Reagens auf eine Sappaninlösung. Die Flüssigkeit wird sofort braunroth, und nach einem weiteren Bromzusatz scheiden sich braunschwarze, harzig zusammenbackende Flocken aus. Bleizuckerlösung fällt eine Sappaninlösung gelblich weiss. Der Niederschlag färbt und zersetzt sich, von der Flüssigkeit getrennt, beim Trocknen. Eine ammoniakalische Silberlösung und eine Fehling-

sche Kupferlösung werden beim Erwärmen reducirt. Das Sappanin hat einen unbedeutenden, schwach adstringirenden Geschmack. Auf Platin erhitzt wird es zuerst in Folge des Verlustes an Krystallwasser matt, schmilzt dann, und verbrennt mit leuchtender Flamme ohne kohligen Rückstand.

Das lufttrockene Sappanin verliert bei 100° C. 14,17 pCt. Wasser. Die Analyse der getrockneten Substanz gab folgende Zahlen:

	I.	II.	III.	$C_{12}H_{10}O_4$
C	65,75	65,71	65,63	66,00
H	4,56	4,51	4,48	4,30

Die empirische Formel des Sappanins ist demnach



	Gefunden.	Berechnet.
$H_2O =$	14,17	14,2

Es ist schon erwähnt, dass das Sappanin keine brauchbaren salzartigen Verbindungen giebt, aus denen sich das Molekulargewicht ableiten liesse. Es war auch nicht möglich charakteristische Zersetzungsprodukte aus demselben zu erhalten. Es lässt sich zum grössten Theil unverändert destilliren. Man erhält ein glasartig erstarrendes, lichtbernsteingelbes Destillat, welches sich in heissem Wasser löst, und beim Erkalten der Lösung wieder die Krystallblättchen der früheren Substanz giebt. Salpetersäure liefert nach einer stürmischen Reaction gelbe Krystalle, die ich leicht als Styphninsäure erkennen konnte. Von schmelzendem Kali wird das Sappanin nicht zersetzt. Auch nascirender Wasserstoff lässt es gänzlich unverändert. Nur das Acetylchlorid erwies sich auch hier als ein vortreffliches Reagens, um die Anzahl der Hydroxyl-Gruppen zu bestimmen. Die Reaction ist ziemlich heftig und vollendet sich unter gewöhnlichem Atmosphärendrucke. Man erhält zuletzt eine schwach gefärbte, vollkommen klare Lösung und nach dem Verjagen des überschüssigen Chlorids einen grünlich fluorescirenden Syrup, der nach einigen Stunden Krystalle anzusetzen begann. Sehr beschleunigt wurde die Krystallisation durch Zugabe von etwas Alkohol, so dass das Ganze in kurzer Zeit zu einem Krystallbrei erstarrte. Die abgepresste Krystallmasse liess sich nun leicht aus siedendem Alkohol umkrystallisiren. Das Acetyl-Sappanin bildet farblose, kleine, glasglänzende Prismen, die in Wasser kaum löslich sind. Die alkoholische Lösung zeigt die Eisenreaction und jene mit unterchlorigsäurem Kali nicht mehr. Die 4 möglichen Verbindungen enthalten folgende Kohlenstoff- und Wasserstoffprocente:

	$C_{12}H_8(C_2H_3O)_4$	$C_{12}H_8(C_2H_3O)_3O_4$	$C_{12}H_7(C_2H_3O)_3O_4$	$C_{12}H_6(C_2H_3O)_4O_4$
C	64,62	63,57	62,70	62,17
H	4,62	4,63	4,65	4,66

Dazu wurde bei der Analyse gefunden:

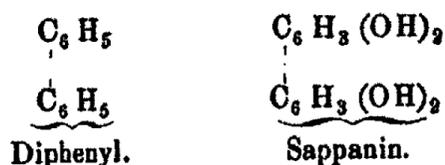
C	62,31	62,30
H	4,72	4,76

Damit scheint also bewiesen, dass die oben gegebene Formel $C_{12}H_{10}O_4$ für das Sappanin richtig sei, und dass man sie nun schon etwas genauer als $C_{12}H_6(OH)_4$ schreiben kann.

Der Entstehung von Styphninsäure aus dem Sappanin zu Folge scheint dasselbe ferner ein Abkömmling des Resorcins zu sein



und es ist möglich, dass es sich zu demselben so verhält, wie das Diphenyl zum Benzol:



Es soll nun in diesem Sinne versucht werden, ob sich die Verbindung aus dem Monobromresorcin durch Behandlung mit Natrium künstlich darstellen lässt.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

152. L. Pfaundler: Bemerkungen zu Landolt's Bestimmung des Molekulargewichts aus dem Dampfvolum nebst Vorschlägen zu einer Modification des Apparates von Grabowski zur Bestimmung der Dampfdichte.

(Eingegangen am 29. Juni.)

Hr. Landolt hat in der vorigen Nummer dieser Berichte eine sehr einfache Methode der Prüfung des Molekulargewichts vorgeschlagen, welche die Messung der Temperatur des erhitzten Dampfes, sowie die Anbringung von Correctionen wegen Druckdifferenzen u. s. w., überhaupt jede weitere Rechnung dadurch überflüssig macht, dass das Volum des zu untersuchenden Dampfes mit dem Volum eines bekannten Dampfes, z. B. des Chloroforms, verglichen wird. Die Röhre, welche das abgewogene Chloroform oder überhaupt die gewählte Normalsubstanz enthält, wird ein für allemal aufbewahrt, und zur Erzielung

gleicher Volumina von der zu untersuchenden Substanz die aus dem vermutheten Molekulargewicht berechnete Menge abgewogen.

Da nun beim Versuche das Chloroform nur als überhitzter Dampf, also als Gas, in Anwendung kommt, so liegt der Gedanke nahe, dasselbe durch ein permanentes Gas, z. B. Luft, zu ersetzen. Thut man dies, so fällt die Methode fast in allen wesentlichen Theilen mit jener zusammen, welche Graf Grabowski vor 6 Jahren im hiesigen chemischen Laboratorium zur Ausführung gebracht hat^{*)}. Bei dieser Methode werden ebenfalls zwei gleiche Röhren in gemeinschaftlichem Heizraum angewendet. Die eine derselben nimmt das mit der gewogenen Substanz gefüllte Kügelchen auf, die andere ist anfangs ganz mit Quecksilber gefüllt. Sobald die Dämpfe der Flüssigkeit in den überhitzten Zustand gelangt sind, wird trockene Luft in die andere Röhre so lange eingefüllt, bis dieselbe das gleiche Volum mit dem Dampf angenommen hat. Diese Gleichheit muss dann, falls nicht Dissociation eintritt, beim Weitererhitzen fortbestehen, ebenso beim Abkühlen bis zu der Temperatur, für welche die untere Grenze der normalen Dampfdichte eintritt.

Nach vollständigem Erkalten wird dann die angewandte Luftmenge auf bekannte und, wenn man Tabellen zu Hülfe nimmt, äusserst einfache Weise ermittelt, woraus dann ohne Weiteres das Molekulargewicht der untersuchten Substanz sich ergibt.

Der Hauptunterschied der Methoden von Grabowski und Landolt besteht also im Weiteren darin, dass bei jener sich die Menge der Normalsubstanz (Luft) nach der zu prüfenden, bei dieser umgekehrt das Gewicht der zu prüfenden Substanz nach der Menge der Normalsubstanz (Chloroform) richtet. Die Vortheile der unmittelbaren Volumvergleiche unter gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen haben beide mit einander gemein.

Es fragt sich nun darum, welche der beiden Methoden vorzuziehen ist.

Die Methode von Landolt fordert, nachdem einmal die Normalröhre hergerichtet ist, jedesmal nur *Eine* Wägung (freilich auf bestimmtes Gewicht) und ausserdem nur die Constatirung gleicher Volumina; sie ist insofern noch einfacher als Grabowski's Methode. Dafür hat letztere mehrfache sehr gewichtige Vorzüge.

Erstens gestattet letztere nicht bloss die Constatirung des normalen Dampfvolums, sondern auch die Messung eines etwa abweichenden Dampfvolums.

Beim Eintreten einer solchen Abweichung ist Landolt's Methode nicht mehr anwendbar, denn es fehlt die Bedingung gleichen Drucks (wegen verschiedener Höhe der Quecksilbersäulen und verschiedener

^{*)} Wien. Akad. Ber. LIII (2. Abth.) 64, Ann. Chem., Pharm. CXXXVIII, 174.

mittlerer Temperatur derselben) und die Möglichkeit, diese Bedingung wiederherzustellen. Bei Grabowski's Methode kann man das Luftvolum dem abweichenden Dampfvolum anpassen.

Zweitens lässt diese letztere Methode eine Temperaturbestimmung zu, da die Luft enthaltende Röhre als Luftthermometer benutzt werden kann. Es ist also thunlich, zu bestimmen, für welche Temperatur das beobachtete Dampfvolum gilt, ja man kann die Temperaturgrenzen für den Eintritt des Normalvolums, für Beginn, Fortschritt und Ende einer Dissociationsperiode ableiten.

Es ist allerdings richtig, dass man auch bei Anwendung des Chloroforms und Benutzung einer Graduirung der Röhre aus den bekannten Expansivkräften dieses Körpers die Temperatur ableiten könnte. Diese Bestimmung würde aber viel ungenauer und umständlicher sein, als die mittelst Luft.

Andererseits könnte man auch mit dem Apparate von Grabowski und Anwendung von Luft die Landolt'sche Methode zur Ausführung bringen, indem man ein einmal abgesperartes und bestimmtes Luftvolum beibehält.

Die Anwendung von Luft (oder vielleicht besser Stickstoff oder Wasserstoff wegen Verhütung der Oxydation des Quecksilbers) hätte jedenfalls Vortheile vor der Anwendung des Chloroforms, da dieses mit der Zeit zersetzt werden kann, und da, wie ich glaube, Flüssigkeiten leichter durch Adhäsion zwischen Glas und Quecksilber ins Freie gelangen, jedenfalls aber die Prüfung der unveränderten Menge der Normalsubstanz bei Anwendung eines permanenten Gases viel einfacher ist.

Was nun die Ausführung der Operation betrifft, so glaube ich, dass der Grabowski'sche Apparat an zwei Uebelständen leidet, welche verbessert werden könnten.

Der erste betrifft das Heizsystem.

Die Herstellung völliger Temperatursymmetrie für beide Röhren durch Drehung derselben um eine verticale Axe innerhalb des Heizraumes ist zwar sehr sinnreich und wirksam, führt aber zu Umständlichkeiten in der Handhabung des Apparates.

Seitdem man durch die constanten Temperaturen der Dämpfe siedender Flüssigkeiten ein viel bequemerer Mittel gleichmässiger Erhitzung gefunden, dürfte sich diese Methode auch hier besser empfehlen.

Der zweite Uebelstand liegt darin, dass das successive Einführen von Luft selbst bei Anwendung von verschiedenen Hilfsmitteln stets Schwierigkeiten bereitet. Es ist schwer zu vermeiden, dass zuviel Luft auf einmal eintritt, sowie, dass ein Theil derselben zwischen Glas und Quecksilber hängen bleibt.

Ich möchte deshalb eine Modification des Apparates vorschlagen, welche mir geeignet scheint, diese Uebelstände vollständig zu beseitigen.

Zwei gleich weite graduirte Röhren werden wie beim Hofmannschen Apparate in einen Dampfraum gebracht. Die eine Röhre nimmt die gewogene Substanz auf, die andere Röhre geht am oberen Ende in eine Capillarröhre über, welche ausserhalb des Erhitzungsraumes durch einen Hahn geschlossen werden oder aber mit einer Trockenröhre in Verbindung gesetzt werden kann. Durch diesen Hahn könnte man nun während der Erhitzung sehr leicht und sicher ein beliebiges Luftquantum in die Röhre eindringen lassen, bis dieselbe ein gleiches Volum erreicht hat, wie der Dampf in der Nachbarröhre. Die weitere Ausführung hätte ganz in der von Grabowski angegebenen Weise zu erfolgen.

Es lässt sich leicht durch Rechnung zeigen, dass der Fehler, der aus dem Rauminhalte der Capillarröhre, die nicht ganz miterhitzt werden kann, hervorgeht, verschwindend klein gemacht werden kann.

Es versteht sich, dass durch diese Bemerkungen der Methode Landolt's ihr eigenthümlicher Werth, insbesondere als sehr demonstrativer Vorlesungsversuch, nicht abgesprochen werden soll.

Innsbruck, 26. Juni 1872.

153. O. Schultzen: Die Entstehung des Harnstoffs im Thierkörper.

(Vorgetragen vom Verf. (Prof. d. Med. in Dorpat).)

Durch eine Reihe von Experimenten habe ich bereits vor mehreren Jahren (Diese Ber. 1869) den Nachweis geliefert, dass gewisse Nhaltige Moleküle, welche nur 1 Atom N enthalten, sich im Thierkörper in Harnstoff verwandeln. Der Modus, nach welchem diese Synthese sich im Thierkörper vollzieht, konnte verschieden gedacht werden; als denkbare Möglichkeiten habe ich in einer ausführlicheren Mittheilung in der Zeitschrift für Biologie hervorgehoben, dass die letzten Oxydationsstufen der Amidosäuren, des Leucins, Glycocolls u. s. w. entweder Körper der Cyangruppe oder Carbaminsäure sein möchten. Weitere Untersuchungen haben nun eine ganz klare Einsicht in diese bisher so dunkeln Vorgänge des Thierleibes ergeben und eine Reihe noch weiter gehender Thatsachen geliefert, welche von hoher Bedeutung für die Erkenntniss der vegetativen Lebensprocesse des Thierleibes sind.

In der früheren Arbeit hatte ich mit Nencki zusammen den Beweis geliefert, dass bei Thieren, welche sich auf einer gleichmässigen Harnstoffausscheidung befinden, durch eine Fütterung mit Glycocoll oder Leucin eine Zunahme des Harnstoffs genau entsprechend dem N des gereichten Leucins oder Glycocolls hervorgerufen wird. Es stand

dabei jedoch immer noch der Einwand offen, dass diese Körper den Thierleib in ähnlicher Weise wie das Fiebergift zu einer Produktion von Harnstoff auf eigene Kosten anregen, wenngleich dieses sehr unwahrscheinlich war, da die Thiere keine Fiebererscheinungen zeigten. Es wurde daher der Versuch gemacht, ob durch ein substituirtes Glycocoll ein substituierter Harnstoff erzeugt werden könne; es würde dadurch jeder denkbare Einwand gegen die Abstammung des Plus an Harnstoff aus den zugeführten Amidosäuren ausgeschlossen sein. Ein Versuch mit Phenylglycocoll missglückte, weil das Präparat viel zu giftig ist.

Dagegen ergab das Methylglycocoll oder Sarkosin schlagende Resultate.

Füttert man einen gut genährten Hund neben seiner gewöhnlichen Nahrung mit soviel Sarkosin, dass der N desselben dem N des täglich ausgeschiedenen Harns entspricht, so verschwinden der Harnstoff und die Harnsäure vollständig aus dem Harn und es treten dafür eine Reihe neuer, wohlcharakterisirter Substanzen auf, deren Constitution ein helles Licht auf die bisher unbekannt normalen Vorgänge des Stoffwechsels wirft. Ich schicke gleich die Methode zur Bearbeitung des Harnes voraus.

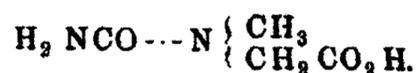
Der innerhalb der nächsten 2 Stunden nach der Fütterung entleerte Harn wird mit basischem Bleiacetat vollkommen ausgefällt, das Filtrat mit Silberoxyd geschüttelt, um alles Chlor zu entfernen, vom überschüssigen Silberoxyd und Chlorsilber abfiltrirt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Filtrat von den Schwefelmetallen wird im Wasserbade zum dicken Syrup eingedampft, mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt und sehr oft mit grossen Quantitäten Aether geschüttelt. Die ätherischen Auszüge hinterlassen nach Abdestilliren des Aethers einen farblosen Syrup in reichlicher Menge. Dieser enthält zwei Substanzen, welche in folgender Weise getrennt werden. Man kocht den Syrup in wässriger Lösung mit kohlen-saurem Baryum, wobei sehr viel Kohlensäure entweicht. Das Filtrat vom überschüssigen Baryumcarbonat wird abermals verdunstet und der Rückstand mit absolutem Alkohol behandelt. Es wird dadurch in schneeweissen Krystallen das Barytsalz einer neuen Säure gefällt, während die alkoholische Lösung nach dem Verdunsten prachtholle, tafelförmig übereinander gelagerte, glashelle Krystalle hinterlässt, deren sorgfältige Analysen zu folgender Formel führten:



Erhitzt man diesen Körper mit einer heissgesättigten Barytlösung im zugeschmolzenen Rohr auf höhere Temperaturen, so zerfällt er nach folgender Gleichung in Kohlensäure, Ammoniak und Sarkosin:

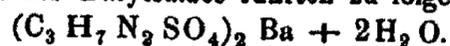


Es unterliegt demnach keinem Zweifel, dass die Constitution dieses Körpers folgende ist:



Das heisst, der Körper ist einmal Harnstoff, an dessen einem N die beiden Wasserstoffe durch Methyl und Essigsäure ersetzt sind, oder zum Andern ein Sarkosin, an dessen N der Rest der Carbaminsäure hängt. Wenn wir nun von der letzteren Anschauung ausgehen, so ergibt sich von selbst folgende Betrachtung: Das Sarkosin, welches dem Körper zugeführt ist, findet auf seinem Wege durch denselben die Carbaminsäuregruppe vor und vereinigt sich mit derselben unter Austritt von Wasser zu dem oben beschriebenen substituirten Harnstoff. Wenn man sich denkt, dass statt des Sarkosins einfach Ammoniak mit dieser Gruppe in Berührung tritt, so würde daraus der normale Harnstoff entstehen. Es liegt nun auf der Hand und ergibt sich mit Evidenz aus der Constitution des gleich zu besprechenden Baryumsalzes, dass dieses wirklich der Vorgang im normalen Organismus ist.

Die Analysen des Barytsalzes führten zu folgender Formel:



Beim Erhitzen mit überschüssiger Barytlösung bildet sich BaSO_4 , NH_3 und Sarkosin; die Constitution der Säure ist also folgende:



also eine Verbindung von Sulphaminsäure mit Sarkosin unter Wasser-
austritt. Hier ist nun die Sulphaminsäure der Körper, der das
Sarkosin vorgefunden hat; unter normalen Verhältnissen giebt die im
Eiweiss präformirte Sulphaminsäure Schwefelsäure und Ammoniak,
welches letztere sich mit der Carbaminsäure zu Harnstoff verbindet.
Gewiss von grossem Interesse ist es, dass wir jetzt auch wissen, in
welcher Form der Schwefel in den Eiweiss- und Leimkörpern ent-
halten ist.

Der schwefelsaure Rückstand, aus welchem der Aether die eben
beschriebenen Substanzen aufgenommen hat, enthält nun noch eine
Menge anderer wohlcharakterisirter Körper, über deren Zusammen-
setzung ich mir jedoch aus Mangel an Zeit bisher keinen Aufschluss
habe verschaffen können; es bleibt dieses weiteren Arbeiten vorbe-
halten. Vermuthlich sind dieses ebenfalls Verbindungen des Sarkosins
mit andern Produkten der regressiven Metamorphose.

Für die organische Chemie eröffnet sich durch die hier mitge-
theilten Thatsachen jedenfalls ein neues und weites Feld der lohnendsten
Arbeit. Die neuen Körper sind bisher ohne Analogien und ihre
synthetische Darstellung wird gewiss keine Schwierigkeiten haben.

So wird der oben beschriebene substituirte Harnstoff vermuthlich durch Einwirkung von Cyansäureäther auf Sarkosin entstehen, ein Versuch, den ich nächstens anstellen werde.

Reicht man grössere Gaben Sarkosin bei Hühnern, welche bekanntlich den grössten Theil ihres N der Nahrung in Form von harnsaurem Ammon ausscheiden, so verschwindet die Harnsäure aus dem Harn vollständig und es entstehen leicht lösliche, wohlcharakterisirte Verbindungen, mit deren Untersuchung einer meiner Schüler beschäftigt ist. Sie werden wahrscheinlich wichtige Aufschlüsse über die Constitution der Harnsäure geben. Wir haben also im Sarkosin ein Mittel, um die wichtigsten Stoffwechselveränderungen des thierischen Organismus, allem Anscheine nach, in ganz unschädlicher Weise hervorrufen zu können. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass hier auf wissenschaftlicher Grundlage die wichtigsten Fingerzeige für praktisch ärztliches Handeln gegeben sind.

Genauere chemische Details werde ich in Liebig's Annalen und eine Darstellung der physiologischen und praktisch ärztlichen Beziehungen in einer gesonderten Abhandlung bringen.

Loschwitz bei Dresden, 30. Juni 1872.

Correspondenzen.

154. J. Myers, aus Amsterdam am 14. Juni.

Gering nur ist die Anzahl der Chemiker in diesem Eckchen der Welt, jedoch hat sie in den letzten Jahren rasch zugenommen durch die Einrichtung höherer Lehranstalten. Freilich bleibt einem Lehrer solcher Anstalt wenig Zeit zur Beschäftigung mit wissenschaftlichen Untersuchungen, jedoch bei gutem Willen und Liebe zur Forschung mag immer noch eine mässige Ernte von Studien auf chemischem Gebiete erwartet werden. Eine ähnliche Betrachtung war überhaupt wohl der leitende Gedanke des Hrn. Prof. Gunning, als er 1870 den Verein zur Pflege der medicinischen Wissenschaften (*Genootschap ter bevordering der Genees-en Heelkunde*) aufforderte, einen neuen Zweig auf seinen alten noch frischen Stamm zu impfen, und eine neue Section der Naturwissenschaften (Chemie, Physik etc.) zu constituiren. Diese Section besteht nun fast zwei Jahre, und hat schon in dieser kurzen Frist unverkennbar viel geleistet zur Förderung der chemischen Wissenschaft in diesem Lande; jedoch darf man nie den oben erwähnten Umstand, dass der grösste Theil unserer Chemiker Lehrer sind, aus dem Auge verlieren, bei Beurtheilung der Zahl und des Gehaltes, wenn die erste nicht gross und der zweite nicht immer

gleich gründlich, wie die anderer chemischer Gesellschaften sein möchte. Doch wird hoffentlich kein Leser der „Berichte“ den Raum bedauern, den der Vorstand der Gesellschaft gütigst zur Verfügung einer Correspondenz aus Amsterdam hat stellen wollen.

In einer der Sitzungen dieses Jahres machte Hr. F. W. Kreeke (vorläufig) Mittheilung über eine Farbenänderung der Lösung des Manganchlorürs, welche er der Dissociation dieses Salzes in wasserfreies Salz und Wasser zuschrieb. Wenn die Lösung 1 Th. Salz auf 10 bis 12 Th. Wasser enthält, ist sie farblos bei der gewöhnlichen und Siedetemperatur, bei grösserer Concentration erscheint sie röthlich, welche Farbe intensiver wird mit steigender Concentration und ihr Maximum erreicht bei 15 pCt. Salz und 70° C. Bei stätiger Abnahme der Wassermenge wird die Farbe der Lösung orange, und bei 20 pCt. Salz sieht sie einer Kaliumchromatlösung ähnlich. Die Analyse hat gezeigt, dass keine Salzsäure entwichen ist, so dass diese Farbenänderung keiner Dissociation zuzuschreiben ist. Bei fortgesetztem Eindampfen zwischen 70° und 100° wird die Lösung immer mehr grün gefärbt, welche Farbe, nach der Meinung des Verfassers, herrühren soll von wasserfreiem Manganchlorür, sowie denn auch eine grün gefärbte Lösung entsteht beim Uebergiessen des Manganchlorürs mit absolutem Alkohol.

Hr. J. A. Kappers hat in einer der darauf folgenden Sitzungen gegen diesen Aufsatz Einwendungen eingebracht, die unzweideutig beweisen, dass Hr. Kreeke mit kobalthaltigem Salz gearbeitet hat. Ihm war auch die Umänderung des Manganchlorürs beim Eindampfen der von Chlorbereitung herrührenden Flüssigkeit, die von Eisen durch Präcipitation mittelst Natriumcarbonat gereinigt war, aufgefallen. Er vermuthete sogleich Kobaltchlorür, und wirklich war denn auch der mittelst Schwefelammonium erhaltene Niederschlag kobalthaltig. Zunächst bemühte er sich, aus der obengenannten rohen Manganchlorürlösung reines Salz darzustellen und wählte dazu das folgende Verfahren. Er neutralisirte die Lösung mit Kreide, setzte dann noch mehr Kreide zu und erhitze zum Sieden, dampfte nachher die filtrirte Lösung zur Krystallisation ein und rahmte die erste sich bildende Krystallhaut (Gyps) ab, und benutzte die später kommenden rosenrothen Krystalle des Manganchlorürs zur Darstellung des reinen Salzes. Er löste sie zu diesem Zwecke in Wasser, setzte ein Aequivalent Natriumacetat hinzu und liess Schwefelwasserstoff hindurch strömen, filtrirte von dem Schwefelkobalt und Schwefelnickel ab, fällte das Mangan aus dem Filtrate mittelst Natriumcarbonat und löste zuletzt den gut ausgewaschenen Niederschlag in reiner unzureichender Salzsäure.

Das auf diesem Wege erhaltene Manganchlorür, völlig frei von Eisen, Kobalt und Nickel, zeigte keine Farbenänderung, wenn es

nach Angabe des Hrn. Kreeke behandelt wurde. Die Lösung blieb während der ganzen Operation rosenfarbig, und das Salz löste sich auch ganz farblos — durch die geringe Löslichkeit — in absolutem Alkohol. Hr. Kappers zeigte weiter, dass die Farbenänderung, welche Berzelius, Kreeke und er an dem auf gewöhnliche Weise gereinigten Manganchlorür wahrgenommen, unbedingt von Kobalt herrührt. Wenn er nämlich zu einer concentrirten Lösung des reinen Salzes einen Tropfen Kobaltchlorür setzte, trat bei Erhitzung die vielgenannte Farbenänderung auf.

Schliesslich meint Hr. Kappers beobachtet zu haben, dass Manganchlorür in der Siedehitze weniger löslich ist, als bei niedrigerer Temperatur.

Dr. B. J. Stokvis hat, im Laufe dieses und des vorigen Sitzungsjahres, seine Untersuchungen über die Gallenfarbstoffe und ihre Erkennung mittelst des Spectroskops mitgetheilt. Wenn man zu icterischem Harne eine kleine Menge einer Chlorzinklösung setzt und nachher Ammoniak in Ueberschuss, so wird die Flüssigkeit beim Filtriren oder Schütteln mit Luft bräunlich grün. In nicht zu dünnen Schichten vor das Spectroskop gebracht, zeigt sie nun drei eigenthümliche Absorptionsstreifen, nebst einem Verschwinden des Spectrums, anfangend im Blau, zwischen den Fraunhofer'schen Linien *b* und *F'*. Von den drei Absorptionsstreifen befindet sich der erste, ziemlich dunkel und scharf begrenzt, im Roth zwischen *C* und *D*, anfangend bei *C* und eine Strecke vor *D* endigend; der zweite im Uebergange von Orange ins Gelbe, zwischen *D* und *E*, nahe an *D* anfangend, schmaler und undeutlicher als der erste. Diese zwei treten nur auf bei icterischem Harne, während der dritte, schmale und nicht scharf begrenzte, im Grün, mitten zwischen *D* und *E*, etwas nach der Seite von *E* gelegene Absorptionsstreifen sich auch in nicht mit Ammoniak und $ZnCl_2$ versetztem Harne zeigen kann. Diese spectroscopische Reaction mag ein Mittel geben zur Erkennung der Gallenfarbstoffe im Harne. Wenn sie nur in geringer Menge darin enthalten sind, bereitet man sich, nach Angabe des Verfassers, eine stärkere Solution, indem man 200 à 300 C. C. des Harnes mittelst neutralem essigsaurem Blei präcipitirt, und dieses Präcipitat mit oxalsäurehaltigem Alkohol zersetzt. Die erhaltene, bräunlich gelbe Flüssigkeit zeigt, versetzt mit Ammoniak und Chlorzink, nach einiger Zeit die obengenannten Absorptionsstreifen.

Ferner hat Hr. Stokvis die Substanz, der diese Absorptionsstreifen eigen sind, aus Bilirubin und Biliverdin zu bereiten versucht. Aus beiden bildet sie sich mittelst Ammoniak und Chlorzink; aus Bilirubin ausserdem noch auf verschiedene andere Weisen, z. B. in einer alkoholischen Lösung mittelst übermangansaurem Kali oder Bleisuperoxyd; durch Kochen oder längere Zeit an der Luft Stehen-Lassen

alkalischer Bilirubinlösungen, oder besser noch, durch vorsichtiges Neutralisiren solcher Lösungen mittelst Salzsäure und bisweilen Schütteln mit Luft. Umgekehrt kann man auch eine alkoholische Bilirubinlösung mit Salzsäure kochen, vorsichtig mit Natron neutralisiren, von dem bläulich grünen Präcipitat abfiltriren, damit in dem Filtrat einige Tage nach dem Stehen lassen die mehrgenannten Streifen auftreten. Das einfachste Verfahren möchte schliesslich wohl sein, eine geringe Menge Bilirubin in Alkohol, nach Zufügung einzelner Tropfen *Tinct. iodi*, zu kochen und nachher mit Luft tüchtig zu schütteln.

Aus alledem geht hervor, dass diese Substanz keine Zinkverbindung der Gallenfarbstoffe, jedoch ein Oxydationsprodukt dieser ist, und noch dazu nicht allein höher oxydirt wie Biliverdin, Bilirubin, doch auch als Bilifuscin und Biliprasin, denn es bildet sich aus diesen durch ein ähnliches Verfahren, wie aus jenen. Der Verfasser hat dieser Substanz, die er jedoch nicht chemisch rein dargestellt und noch weniger analysirt hat, den Namen Choleverdin beigelegt, wodurch er hat andeuten wollen, dass sie höher oxydirt ist, als die mit dem Präfix *bili* benannten Gallenfarbstoffe. Die Bildungsweise und die Eigenschaften des Choleverdins geben zu dem Schlusse Anlass, dass es in enger Beziehung steht zu den Gmelin'schen Oxydationsprodukten. Denn wenn man die dunkelbraune, alkoholische, Chlorzink enthaltende Bilirubinlösung mit viel Salzsäure versetzt, so erhält man einen bräunlich grünen Niederschlag und ein prächtiges, röthlich violettes Filtrat, das an Chloroform einen rothen Farbstoff abgiebt, und welche rothe Chloroformlösung, nach Behandlung mit Salzsäure, bläulich violett wird und die von Jaffé beschriebenen Absorptionsstreifen α und β der Gmelin'schen Oxydationsprodukte auf unverkennbare Weise zeigt. Auch kann man umgekehrt aus den Gmelin'schen Produkten die rothe Chloroformlösung und den bräunlich grünen Farbstoff herstellen. Setzt man nämlich zu einer Lösung von reinem Bilirubin in Chloroform so viel Salpetersäure, dass die ganze Flüssigkeit deutlich blau geworden ist und fügt viel Wasser zu, so erhält man eine rothe Chloroformlösung und ein dunkelbraunes Präcipitat, das sich mit rother Farbe in Alkohol löst. Die rothe Chloroformlösung verhält sich vollkommen wie die eben besprochene Chloroformlösung; die alkoholische Lösung zeigt Jaffé's Streifen α , β und γ , und färbt sich grün, wenn man sie mit Natron alkalisch macht. Kocht man sie zuvor mit einigen Tropfen Salzsäure, so wird sie schön blau, nach Zufügung von Natron hellgrün, und zeigt vor dem Spectroscop die Choleverdinstreifen.

Zu den Eigenschaften des Choleverdins muss noch gezählt werden, dass seine neutralen Lösungen ins Roth fluoresciren, während von den alkalischen nur die ammoniakalische fluorescirt, dass es in Alkohol, Aether, Chloroform und Amylalkohol löslich ist, in letzteren drei nur nicht aus alkalischer Lösung.

Im Laufe seiner Untersuchungen hat Hr. Stokvis das Choleverdin zu reduciren versucht, denn ein dritter Aufsatz handelt über einen reductionsfähigen Stoff, der in Choleverdinlösungen enthalten ist, und sich nach Reduction in alkalischer Lösung mittelst Schwefelammonium oder Zucker durch einen eigenen Absorptionsstreifen, anfangend mitten zwischen *D* und *E*, und dem Grade der Concentration gemäss, bis zu *b* reichend oder vor *E* aufhörend, erkennbar macht.

Diese reducirbare Substanz findet sich in einer grossen Zahl von Flüssigkeiten, welche Gallenfarbstoffe oder deren Umsetzungsprodukte enthalten, z. B. in unreinen Bilifuscin- und Biliprasinlösungen, sowie sie erhalten werden bei der Bereitung des Bilirubins aus Gallensteinen, in alkalischen oder sauren Lösungen von Bilihumin, schliesslich in allen Flüssigkeiten, welche Gmelin'sche Oxydationsprodukte enthalten. Selbst wenn die Oxydation so weit fortgeschritten ist, dass kein einziges Reagens die Anwesenheit von Gallenfarbstoffen anzuzeigen im Stande ist, z. B. in einer alkalischen Bilirubinlösung, welche mit soviel Salpetersäure versetzt ist, dass die gelbe Färbung nur der Salpetersäure zuzuschreiben ist, dennoch ist die reducirbare Substanz darin enthalten.

Die genannten Lösungen können begreiflicher Weise nicht benutzt werden zur Bereitung dieser Substanz. Das geeignetste Material dazu sollen die Gallensteine sein. Man kocht sie dazu mit Wasser aus, dampft ein und behandelt erst mit neutralem essigsaurem, nachher mit basisch essigsaurem Blei und filtrirt ab von den Niederschlägen. Dem Filtrate wird Ammoniak zugesetzt, das entstandene Präcipitat wird in Alkohol vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Schliesslich wird vom Schwefelblei abfiltrirt und wahrscheinlich hat man dann eine reine alkoholische Lösung der reducirbaren Substanz.

Verfasser hat, der geringen Quantität wegen, nur die folgenden Eigenschaften constatiren können: sie ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether und Chloroform, sehr beständig in saurer, wenig oder gar nicht in alkalischer Lösung. Nach Reduction ist die Lösung roth gefärbt, doch wird dabei kein Bilirubin gebildet.

155. A. Henninger, aus Paris den 24. Juni 1872.

Academie, Sitzung vom 10. Juni.

Hr. E. Vial beschrieb ein neues Verfahren, schwarze Zeichnungen auf Stoffe zu drucken. Dasselbe beruht auf der Eigenschaft der Silbersalze, durch gewisse Metalle reducirt zu werden. Taucht man einen Stoff (Baumwolle, Leinen, Seide, Papier) in eine Lösung von Silbersalpeter, lässt ihn ausrinnen und drückt darauf eine Platte

von Zink, Blei oder Kupfer, so entsteht augenblicklich an den Stellen, wo Berührung des Metalls und des Stoffes stattfindet, eine graue bis schwarze Färbung (je nach der Concentration der Silberlösung und der Natur des angewendeten Metalls) und die Zeichnung der Platte tritt hervor. Man hat nur noch den Stoff zu waschen, um das überschüssige Silbersalz zu entfernen, und hat eine Zeichnung erzielt, welche an Feinheit alle nach anderen Methoden dargestellten weit übertrifft und dazu den Einwirkungen von Alkalien und Säuren widersteht und nur mit dem Stoffe verschwindet. Will man zum Bedrucken der Stoffe Typographieplatten anwenden, so muss man die Oberfläche derselben mit einer dünnen Silberschicht überziehen und nur die gravirten Stellen frei lassen. Bei Anwendung von Stahlplatten lässt man die Oberfläche frei (der Stahl hat keine Einwirkung auf Silbersalze) und überzieht die tiefen Stellen mit einer Kupferschicht.

Hr. A. Clermont hat einige weitere trichloressigsäure Salze dargestellt.

Saures Ammoniumsalz $(C_2 Cl_3 O_2)_2 (NH_4) H$. Durch Versetzen der Lösung des neutralen Salzes mit ebensoviel Trichloressigsäure, als es schon enthält, bereitet. Es bildet schöne, durchsichtige, octaëdrische Krystalle.

Trichloressigsäures Thallium $C_2 Cl_3 O_2 Tl$. Wenn man die freie Säure mit Thalliumcarbonat sättigt und die Lösung langsam eindampfen lässt, so erhält man sehr zerbrechliche prismatische Nadeln, deren Zusammensetzung vorstehender Formel entspricht.

Saures Salz $(C_2 Cl_3 O_2)_2 TlH$. Durchsichtige octaëdrische Krystalle.

Hr. Clermont bereitet die Trichloressigsäure durch Oxydation des Chlorals mit Hilfe von übermangansäurem Kali.

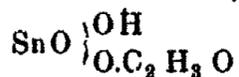
Hr. O. Liebreich hat vor zwei Jahren eine Abhandlung über „das Strychnin als Antidot des Chlorals“ veröffentlicht. Hr. Oré bemerkt, dass Hr. Liebreich nicht genug die Grösse oder besser das Gewicht der Kaninchen, welche zu den Versuchen dienten, in Betracht gezogen hat. Nach Hrn. Oré hängt die Menge Chloral oder Strychnin, welche den Tod herbeiführt, sehr von dem Gewichte des Thieres ab, und aus den Versuchen von Liebreich geht nicht deutlich genug hervor, welche Grösse die Kaninchen hatten.

Oré schliesst aus eigenen Versuchen, dass die von Liebreich ausgeführten Experimente sich auf einen nicht sicheren Boden stützen und daher nicht beweisen, dass das Strychnin das Antidot des Chlorals ist.

Academie, Sitzung vom 17. Juni.

Hr. Laurence berichtete über eine Verbindung von Zinnoxid mit Essigsäure, welche ich schon erwähnt habe. Ich füge hinzu, dass

das erste Produkt der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Meta-zinnoxid der Formel $\text{Sn}(\text{O.C}_2\text{H}_3\text{O})_4$ entspricht. Durch Waschen mit Aether wird ihr Essigsäure entzogen, und sie wird in $\text{SnO}(\text{O.C}_2\text{H}_3\text{O})_2$ verwandelt. Endlich mit Wasser behandelt, liefert sie:



Hr. G. Saillard hat, durch Hrn. Schützenberger veranlasst, die Einwirkung des krystallisirten Toluidins auf den Körper $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3.\text{PtCl}_2$ studirt. Wie ich schon in meinem letztem Briefe erwähnt, bildet sich das Chlorhydrat einer Basis $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{C}_7\text{H}_9\text{N}.\text{PtCl}_2$, welches in prismatischen Nadeln krystallisirt, die in Wasser und Aether wenig löslich sind. Kalihydrat verwandelt diese Verbindung in das entsprechende Hydroxyderivat: $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{C}_7\text{H}_9\text{N}.\text{Pt}(\text{OH})_2$

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 21. Juni.

Hr. Berthelot kritisirt einige von den HHrn. Friedel und Silva erhaltenen Resultate.

Diese HHrn. haben bekanntlich, vom Chlorisopropyl ausgehend, Chlorpropylen und Trichlorhydrin dargestellt und aus letzterem Glycerin bereitet. Da man nun das Chlorisopropyl erhalten kann, ohne von einem Glycerinderivat auszugehen, so ist die Synthese des Glycerins vollständig durchgeführt.

Hr. Berthelot wendet nun dagegen ein, dass die HHrn. Friedel und Silva das Chlorisopropyl mit Hülfe von Glycerin bereitet haben, und sucht darzuthun, dass die beobachtete Bildung von Trichlorhydrin von einer Verunreinigung mit einer Allylenverbindung herrührt. Er führt an, dass aus Aceton bereitetes Chlorisopropyl, im Sonnenlichte mit Chlor behandelt, kein Trichlorhydrin liefert, sondern isomere Produkte, welche, auf $160-170^\circ$ mit Wasser erhitzt, nur langsam angegriffen werden, jedenfalls aber kein Glycerin liefern.

Die HHrn. Friedel und Silva haben jedoch besonders hervorgehoben, dass es der Einwirkung von Chlorjod bei 150° bedarf, um Chlorpropylen in Trichlorhydrin zu verwandeln, und die Versuche von Hrn. Berthelot verlieren daher ihre Beweiskraft.

Hr. Berthelot bemerkte ferner, dass nach den neueren Versuchen von Schaeffer die Thiercellulose, welche er Tunicin genannt hat, mit der Cellulose identisch ist. Er theilt diese Ansicht nicht und behält die früher von ihm ausgesprochene Verschiedenheit der beiden Substanzen bei.

Hr. Berthelot theilt endlich Versuche über die Bildung von Acetylen bei der Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen auf organische Substanzen und über die Umwandlung des Aethylnaphtalins in Acenaphten mit. Ich habe darüber schon berichtet.

Hr. Jungfleisch hat beobachtet, dass beim Erhitzen trockner

Weinsäure auf 180° neben Gasen und Condensationsprodukten Traubensäure entsteht. Um dieselbe in grosser Menge und leicht zu erhalten, erhitzt er während 12 Stunden 1 Mol. Weinsäure mit 2 Mol. Wasser auf 172—175° und reinigt das erhaltene Produkt durch Krystallisation. Die Mutterlauge der Krystalle hinterlässt nach dem Abdampfen einen Syrup, der, mit etwas Wasser auf 175° erhitzt, eine neue Quantität Traubensäure liefert.

Die so erhaltene Traubensäure besitzt alle Eigenschaften der natürlichen. Hr. Jungfleisch ist soeben damit beschäftigt, dieselbe in rechts und links drehende Weinsäure zu zerlegen.

Hr. Millot hat eine Untersuchung der Superphosphate begonnen und dabei hauptsächlich die aus französischen Koprolithen dargestellten Produkte berücksichtigt.

Die Menge löslicher Phosphorsäure der Superphosphate nimmt mit der Zeit ab, und bei gewissen Sorten ist diese Abnahme sehr bedeutend. Hr. Millot erklärt diese Thatsache 1. durch die unvollkommene Zerkleinerung des Materials; im Innern der kleinen Stücke bleibt Triphosphat und Calciumcarbonat unzersetzt, und die aussen gebildete Phosphorsäure wirkt später langsam darauf ein, wodurch ein Theil der Säure von neuem unlöslich wird; 2. durch den allmäligen Uebergang des in den Superphosphaten enthaltenen Eisenoxyduls in Eisenoxyd, welches eine grössere Menge Säure bindet.

Die sogenannten Superphosphate geben an Wasser keinen sauren phosphorsauren Kalk ab, sondern freie Phosphorsäure und etwas schwefelsauren Kalk. Der unlösliche Rückstand enthält die Phosphorsäure in der Form von Dicalciumphosphat.

Der Name Superphosphat ist daher vollständig ungerechtfertigt, da diese Produkte keinen sauren phosphorsauren Kalk enthalten. Um letzteren aus dem Triphosphat darzustellen, muss man verdünnte Schwefelsäure anwenden und nicht concentrirte, wie es in der Industrie geschieht.

Die HHrn. Ch. Girard und G. Vogt haben mehrere secundäre Monamine der aromatischen Reihe dargestellt durch Einwirkung der einen Basis auf das Chlorhydrat der andern bei 280°. Was die Reinigung derselben anbelangt, so verweise ich auf Zeitschrift für Chemie, t. VII, pag. 468.

Phenylnaphtylamin $C_6H_5, C_{10}H_7, NH$. Krystallisirt und schmilzt bei 57—58°. Siedet bei 15^{mm} Druck bei 225—226°. Schwefelsäure, welche eine Spur Salpetersäure enthält, färbt die Base zuerst grün, später blau.

Tolylnaphtylamin $C_7H_7, C_{10}H_7, NH$. Krystallisirt und schmilzt bei 78—79°. Siedet unter 15^{mm} Druck bei 236°.

Xylylnaphtylamin $C_8H_9, C_{10}H_7, NH$. Dicke Flüssigkeit, welche bei 20^{mm} Druck bei 243—245° siedet.

Dinaphtylamin $(C_{10}H_7)_2NH$. Bildet Krystalle von quadratischem Habitus, welche bei 113° schmelzen. Siedet unter 15^{mm} Druck bei 310° .

Phenyltolylamin C_6H_5, C_7H_7, NH . Siedet unter 15^{mm} Druck bei 177° .

Phenylxylylamin C_6H_5, C_8H_9, NH . Schmilzt bei $52,5^\circ$. Siedet unter 485^{mm} bei $278-282^\circ$, unter 15^{mm} Druck bei 173° .

Tolylxylylidin C_7H_7, C_8H_9, NH . Schmilzt bei 78° . Siedet unter 487^{mm} bei $298-302^\circ$, unter 15^{mm} bei 194° .

Dixylidin $(C_8H_9)_2NH$. Diese Base scheint ein Gemenge von zwei isomeren zu sein, von denen die eine bei 162° schmilzt, und die andere flüssig ist. Siedet bei 315° unter 485^{mm} . Bei 15^{mm} Druck siedet sie bei 205° .

Hr. Lamy theilt einige Beobachtungen über das Verfahren von Deacon zur Chlorbereitung mit.

Hr. Friedel legt im Namen des Hrn. H. Schiff eine Abhandlung über die Constitution der Gerbsäure vor.

156. R. Gerstl, aus London den 29. Juni.

Ein Vortrag von Hrn. Deacon über die von ihm in Betrieb gesetzte Bereitungsweise des Chlors kam in der vorwöchentlichen Sitzung der Chemischen Gesellschaft zur Mittheilung. Der Entdecker berichtete über das Verfahren schon vor zwei Jahren auf der Liverpooler Versammlung der British Association^{*)}. Es besteht im Zersetzen von Salzsäuregas, das man, gemengt mit atmosphärischer Luft oder mit Sauerstoff, über mit Kupfervitriollösung getränkte und erhitze Ziegelstücke leitet. Hr. Deacon brachte nun einige für die wissenschaftliche Seite interessante Punkte zu unserer Kenntniss. Er fand als Ergebniss zahlreicher Experimente:

1. Dass die Menge der durch ein Molekül Kupfersalz zersetzten Salzsäure in gleichen Gasmischungen und bei derselben Temperatur abhängt von dem Umstande, wie oft die Gasmoleküle durch die Wirksamkeitssphäre des Kupfersalzes passiren.

2. Dass in langen Röhren mit Durchschnitten derselben Grösse die Gelegenheit für Wirksamkeit in einer und derselben Zeit dieselbe ist für alle Geschwindigkeiten in den durchströmenden Gasen.

3. Dass in langen Röhren mit Durchschnitten verschiedener Grösse die Gelegenheit für Wirksamkeit die gleiche ist, wenn die Strömungsgeschwindigkeiten im umgekehrten Verhältnisse zu den Quadraten der Röhrendurchmesser stehen.

^{*)} Diese Berichte, III, 874.

4. Dass in porösen Massen die Wirksamkeit zunimmt in geradem Verhältnisse mit zunehmenden Geschwindigkeiten.

5. Dass unter sonst gleichen Bedingungen die Menge der zersetzten Salzsäure variirt mit der Quadratwurzel der das Verhältniss des der Salzsäure beigemengten Sauerstoffes ausdrückenden Zahl.

6. Dass sich wohl bei sehr hohen Temperaturen etwas Kupferchlorid bildet, dass dessen Menge aber durchaus in keinem bestimmtem Verhältniss zum erzeugten Chlor steht.

7. Dass die Wirksamkeitssphäre Moleküle einschliesst, welche nicht in Berührung waren mit dem Kupfersalze, dass folglich die Zersetzung der Salzsäure in Bedingungen stattfindet, in denen keines ihrer Elemente mit dem Kupfersalze in Verbindung treten kann.

Aus den letzten zwei Punkten erhellt, dass Hr. Deacon die in dem Prozesse erfolgenden Reactionen auf katalytische Kraft zurückführt. Mehrere an ihn gerichtete Fragen mit Bezug auf weitere Details in der Fabrikation im Grossen lehnte der Vortragende ab zu beantworten.

Am 30. vorigen Monats wurde die zur Erinnerung an Faraday gestiftete Vorlesung von Professor Cannizzaro gehalten. Gegenstand des Vortrages war eine Abhandlung über die Form, in welcher theoretische Chemie gelehrt werden solle. Der Hr. Professor hatte die Güte, mir einen besonderen Auszug des sehr interessanten Vortrages zu übersenden, allein ich denke, die Natur desselben gestattet mir kaum, mehr als einige Andeutungen daraus in diesen Blättern zu geben.

Er begann mit einem Hinweis auf die Unentbehrlichkeit der atomistischen Hypothese für das Erklären chemischer Phänomene, dass selbst die empirischen Gesetze der Verbindungsverhältnisse ohne dieselbe nicht aufgestellt werden können. Er bemerkte dann im weitern Verlaufe, dass man nunmehr mit Avogadro's und Clausius's Theorie beginnen, und aus dieser dann die Gewichte der Moleküle und die Anzahl der Atome ableiten sollte, anstatt des bisher üblichen Verfahrens, nach dem man mit der Bestimmung der Molekulargewichte beginnt und dann deren Verhältniss zu der Dampfdichte exponirt. Besonderes Gewicht legte der Vortragende auf die Nothwendigkeit, die Aufmerksamkeit der Lernenden auf die die chemischen Vorgänge begleitenden thermischen und elektrischen Erscheinungen zu leiten. Zum Schlusse hob Prof. Cannizzaro hervor, dass das Studium der Chemie so betrieben werden müsse, dass es nicht bloss im Zuführen gewisser Kenntnisse bestehe, sondern dass es ein Mittel zu geistiger Entwicklung sei.

In der *Royal Society* waren die folgenden chemischen Mittheilungen vorgekommen:

„Verhältniss zwischen Tension der Oberfläche von Flüssigkeiten und übersättigten Salzlösungen“ von Tomlinson und Van der Mens-

brugge. Die Untersucher machten bei ihren sehr zahlreichen Versuchen über diesen Gegenstand die folgenden Erfahrungen:

1) Dass eine übersättigte Salzlösung in einer katharisirten*) Flasche so lange flüssig bleibt als ihre Oberfläche — die freie oder die mit den Flaschenwänden in Berührung stehende — keine merkliche Verminderung an Tension erleidet.

2) Dass wenn man auf die Oberfläche einer übersättigten Salzlösung einen Tropfen einer Flüssigkeit von geringer Tension bringt, augenblicklich oder in sehr kurzer Zeit Krystallisation eintritt.

3) Dass wenn dieser Versuch mit einer Flüssigkeit von bedeutender Contractionskraft (wie etwa Wasser), die auf die Lösung chemisch nicht einwirkt, vorgenommen wird, keine Veränderung im Zustande der Lösung eintritt.

4) Dass wenn man statt einer Flüssigkeit von schwacher Tension, einen mit solcher bedeckten festen Körper (etwa einen Glasstab) mit der Lösung in Berührung bringt, gleichfalls Krystallisation eintritt.

„Untersuchung der in einem Meteorstein enthaltenen Gase“, von Dr. Mallet. Verfasser hat vor etwa einem Jahre einen im Staate Virginia, V. St., gefundenen Meteoriten analysirt, und bestimmte nun die in demselben eingeschlossenen Gase. Er befolgte Graham's Verfahren bei einer ähnlichen Analyse des Lenarto-Meteoriten**). Ein parallelepipedisch geschnittenes Stück wurde in luftleerem Raume 14½ Stunden erhitzt, anfänglich bei Rothgluth, gegen das Ende bei Weissgluth. Die Analyse der erhaltenen Gase war:

Wasserstoff	35.83
Kohlenoxyd	38.33
Kohlensäure	9.75
Stickstoff	16.09
	<hr/>
	100.00

Mehr als die Hälfte der Gesamtmenge ward in den ersten zwei Stunden frei gesetzt; in den nächsten zwei Stunden wurden etwa 25 Procent mehr entbunden. Verglichen mit den Gasen des Lenarto-Meteoriten, —

Wasserstoff	85.68
Kohlenoxyd	4.46
Kohlensäure	—
Stickstoff	9.86
	<hr/>
	100.00

*) So nennt Hr. T. Gefässe, die frei von Krystallisation herbeiführenden Nuclei sind. Siehe diese Berichte, II, 127.

***) Procaed. Roy. Soc. 1867.

ergibt sich eine bedeutende Verschiedenheit in den gegenseitigen Mengenverhältnissen.

In dieser Beziehung zeigt der Virginia-Meteorit grössere Aehnlichkeit mit gewöhnlichem Schmiedeeisen, das nach Graham enthält:

Wasserstoff	35.0
Kohlenstoff	50.3
Kohlensäure	7.7
Stickstoff	7.0
	100.0

Diese Analyse veranlasste Graham, die Behauptung aufzustellen, dass eine prädominirende Menge von Kohlenoxyd in den eingeschlossenen Gasen eines Eisenminerales auf einen tellurischen Ursprung desselben deute. Da dieser Schluss aber nicht passt auf das Virginia-Mineral, so muss eben angenommen werden, dass es aus einer kosmischen Region stammt, in der Kohlenstoff eine ganz besonders wichtige Rolle spielt. Die Existenz solcher Regionen erscheint sehr wahrscheinlich nach einigen Beobachtungen von Secchi und Huggins.

157. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

2963. W. Weldon, London. „Trocknen von Chlorgas.“

Datirt 4. November 1871.

Chlor oder Mischung von Chlor mit andern Gasen wird dieser Specification gemäss durch Zusammenbringen mit Aetzkalk oder Chlormagnesium oder Chlormagnesium und Kochsalz getrocknet.

2975. J. Cole, Sutton, Coldfield und W. Abbott, Birchfield.

„Behandlung von Cloakenstoffen.“

Datirt 4. November 1871.

Im Wesentlichen ist dies ein Präcipitationsverfahren, doch viel einfacher in der Ausführung als die meisten ähnlichen. Die Reservoirs, in denen die Cloakenflüssigkeit angesammelt und von den festen Bestandtheilen durch bezüglich Niederschlagen und Stehenlassen befreit wird, sind unter dem Boden mit Röhren versehen, durch welche man heisse Luft streichen lässt, nachdem die überstehenden Wasser von dem Bodensatze abgezogen worden sind.

2983. A. M. Clark, London. (Für Blanchard, Provost und Bang, Paris.) „Darstellung von dreibasisch-phosphorsaurem Ammoniak.“

Datirt 6. November 1871.

Das Salz, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, wird als Niederschlag erhalten, wenn man ziemlich concentrirte Ammoniaklösung in eine Lösung von zweibasisch-phosphorsaurem Ammoniak (von 30 bis 35 Grade Baumé Concentration) giesst. Man trennt das Salz von der Mutterlösung durch Auspressen.

2992. J. Macintosh, London. „Künstliches Pflastermaterial.“

Datirt 7. November 1871.

Natürlicher Asphalt, Pech, oder sonst ein Bitumen wird von allen erdigen Bestandtheilen gereinigt und dann mit zerkleinerten Holzfasern oder Hanfabfällen und dergl. vermengt. So vorbereitetes Material zeichnet sich durch Plasticität aus.

2997. H. Smith, London. „Behandlung von Cloakenstoffen.“

Datirt 7. November 1871.

Ein grosser Theil der festen Bestandtheile der Cloakenflüssigkeiten kann wohl durch Präcipitation entfernt werden, allein die zurückbleibenden Wasser enthalten noch immer Ammoniaksalze und manche andere Unreinigkeiten. Der Patentinhaber glaubt auch diese entfernen zu können, wenn die Temperatur der Cloakenwasser erniedrigt wird, in welchem Falle die durch die chemischen Mittel nicht wegschaffbaren Stoffe in eine niedrigere Schicht sinken, *) worauf dann die oberflächliche Schicht durch eine Röhre abfliessen mag. Das Abkühlen wird durch Verdampfen von flüssiger Kohlensäure, welche man auf die Oberfläche der Wasser rinnen lässt, bewerkstelligt. Die Präcipitationsmittel, Kalk, Lehm u. s. w. setzt man vor oder auch nach der Abkühlung zu.

3005. T. Dunn, Pendleton bei Manchester. „Feuersichere Baumaterialien.“

Datirt 8. November 1871.

Das zu Bauten verwandte Holz wird mit Lösung von wolframsaurem Natron getränkt.

3006. F. Lürmann, Csnabrück, Preussen. „Feuerfeste Ziegel.“

Datirt 8. November 1871.

Man mengt körnig gepulverte Schlacke mit Kalk, formt diese zu Ziegeln und trocknet diese an der Luft.

3015. J. E. Holmes, London. „Pflastermaterial.“

Datirt 8. November 1871.

Natürliche bituminöse Substanzen, welche durch Erhitzen von den leichtern flüchtigen Bestandtheilen befreit worden sind.

3022. T. Hyatt, London. „Transportiren chemischer Substanzen.“

Datirt 9. November 1871.

Soda, Alaun und andere Verbindungen, die in Krystallform Wasser enthalten, werden, um Gewicht und Volum zu vermindern, gepulvert, getrocknet und in hydraulischen Pressen comprimirt.

3028. J. T. King, Liverpool. (Für G. Lauder, New York).
„Verwerthung von Zinn-Mutterlösungen.“

Datirt 9. November 1871.

Zweck des Verfahrens ist die Gewinnung von schwefelsaurem Natron und Eisenoxyd aus den Flüssigkeiten, die zum Verzinnen verschiedener Gegenstände gedient

*) Auch die Ammoniaksalze? Der Corresp.

haben. Man setzt der Lösung Kochsals zu, verdampft zur Trockne, bricht den Kuchen in Stücke, erhitzt diese ungefähr bis zu Rothgluth, während man einen Strom von Luft und Dampf über dieselben streichen lässt so lange, bis kein Gas mehr entwickelt wird, und laugt aus. Das hier zurückbleibende Eisenoxyd wird gewaschen und getrocknet; die Lösung wird abgekühlt, wobei Glaubersalkrystalle sich ausscheiden und dann zur Trockne eingedampft, um wasserfreies, schwefelsaures Natron zu gewinnen. Enthalten die Mutterflüssigkeiten über 10 pCt. Chlor, so setzt man ihnen nebst Kochsals auch noch etwas Glaubersals zu.

3043. J. H. Johnson, London. (Für C. A. Jordery und N. M. Paschkoff, Paris.) „Transportiren von Petroleum.“

Datirt 10. November 1871.

Um Petroleum oder sonst ein Steinkohlendöl bequem zu transportiren, wird es durch Zusammenrühren mit einer wässerigen Infusion der Wurzeln von Saponaria officinalis zu einer festen Masse verseift. Durch Erhitzen erhält man das Öl wieder abgeschieden. Statt obiger Wurzeln mag auch Panamaholz, Quillagaholz, Gypsophilium stratum benutzt werden.

3055. P. M. Crane und G. Moir, Manchester. „Schmiermaterial.“

Datirt 13. November 1871.

Irgend ein Kohlenwasserstofföl wird langsam und bei niedriger Temperatur destillirt. Die zurückbleibenden dickern, schweren Theile, durch Säuren und Alkalien gereinigt, geben bessere Schmiermittel als die leichtern Portionen. Sie werden an den Maschinen nicht seißig, noch verdampfen sie wie niedrig destillirende Öle.

3056. E. Geisenberger und G. Cherpit, Brüssel. „Kohlensäure als Triebkraft für Maschinen.“

Datirt 18. November 1871.

In einem Systeme von Kammern und Röhren, dessen nähere Beschreibung hier zu weitläufig wäre, werden abwechselnd flüssige Kohlensäure und eben solche schweflige Säure verdampfen gelassen, — die Verflüchtigung der einen und hiermit zusammenhängende Abkühlung zur Condensation der andern dienend und umgekehrt. Die Kohlensäure ist so placirt, dass bei ihrer Verdampfung in einer benachbarten Kammer ein Vacuum entsteht und diese Kammer steht in Verbindung mit der in Arbeit zu setzenden Maschine.

3060. W. H. Hughan, Salford, Engl. „Künstlicher Dünger.“

Datirt 31. November 1871.

Diese Specification enthält Zusätze zu einem frühern Patente. Hausunrath wird mit Asche und Kalk, Cement oder dergleichen Material vermengt. Das Produkt wird mit dem Namen „Guano“ bezeichnet.

3073. F. A. Sawyer II., Staat Massachusetts, Ver. St. „Reduction oxydirten Indigos.“

Datirt 15. November 1871.

Im sogenannten „China-Blau“ Färbprocess oxydirt sich ein grosser Theil des Indigos und wird bekanntlich dadurch unlöslich in Alkalien. Das Reduciren des so veränderten Farbstoffes wird erschwert durch den Umstand, dass derselbe für das Drucken mit Klebstoffen „mit Gummi oder Stärke,“ vermischt ist. Der Patentinhaber verfährt in folgender Weise: die zum Theil benutzten Farbfähigkeiten wer-

den mit der zwölffachen Menge Wassers verdünnt, erhitzt, mit Kupfervitriol, doppelchromsaurem Kali, oder Salzsäure zusammengeführt, und der Ruhe überlassen. Nach kurzer Zeit findet sich der Indigo am Boden angesammelt; man wäscht ihn und neutralisirt die Säure in demselben durch Alkalien.

Nächste Sitzung: Montag, 8. Juli.



Berichtigung:

In No. 11.

Seite 517, Zeile 5 v. u. lies: „feinen“ statt: „freien“.