Berichte der deutschen chemischen Geselshaft

Tome 1

1873

BERICHTE

DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

SECHSTER JAHRGANG
1873
Januar bis Juni

(Redakteur: H. WICHELHAUS)

(Nachdruck 1957)

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

BERICHTE DER DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT
ZU BERLIN

BERICHTE

DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT ZU BERLIN

SECHSTER JAHRGANG

1873

Januar bis Juni

(Redakteur: H. WICHELHAUS)

(Nachdruck 1957)

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

PRINTED IN
WEST GERMANY

Offsetdruck von Julius Beltz, Weinheim/Bergstr.
Verlagsnummer 5646

Photogr. v. C. Brasch, Berlin

H. L. BUFF

geb. am 23. August 1828
gest. am 2. December 1872

Sitzung vom 13. Januar 1873.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Die Protocolle der letzten Sitzung, sowie der Generalversammlung werden genehmigt.

Die HH. Baeyer, Lieben, Mohr, Knapp und E. Kopp haben brieflich die auf sie gefallene Wahl zu auswärtigen Ausschussmitgliedern dankend angenommen.

Hr. Oppenheim erstattet Bericht über die Beiträge von Mitgliedern der Chemischen Gesellschaft für die Kinder des verstorbenen J. C. Brough. Dieselben beliefen sich bis Ende des letzten Jahres auf 195 Thaler, über die auf dem Umschlage dieser Berichte im Detail quittirt worden ist. Von dieser Summe sind 14 Thaler mit 2 £ 2 sh. Sterling im October und 181 Thaler mit 26 £ 18 sh. am 28. December Hrn. Professor A. W. Williamson in London übersandt worden, welcher dem Berichterstatter den Empfang mit dem Ausdrucke des lebhaftesten Dankes „für dieses schöne Geschenk unserer guten Freunde der Deutschen" bescheinigt hat. Fernere Gaben werden in der bisherigen Weise angezeigt und ihrer Bestimmung überwiesen werden.

Gewählt werden darauf:

als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Julius Jobst in Stuttgart.
Emil Heydenreich in Eitorf bei Cöln.
Alb. Rilliet in Genf.
Fritz Roderburg in Bonn.
Al. Groll in Leipzig.
Martin Bechler in Leipzig.
William Hartenstein in Leipzig.
Fred. Brown in Leipzig.
John Shadwell in Leipzig.
Gottfr. Delitsch in Leipzig.
Ernst v. Cochenhausen in Leipzig,
Felix Schwarze in Leipzig.
Reinh. Pribrisch in Leipzig.
Moritz Goldammer in Leipzig

Ch. A. Doremus in Leipzig.
Constantin Fahlberg in Leipzig.
Ernst Gottl in Leipzig.
Dr. Guido Goldschmidt in Strassburg.

Auf eine Anfrage des Hrn. Marasse, das Runge-Denkmal betreffend, erwidert der Präsident, dass ein Schreiben des Magistrats von Oranienburg eingelaufen sei (zu spät jedoch, um in der Generalversammlung verlesen zu werden), welches den Schutz des Denkmals in Aussicht stellt.

Mittheilungen.

1. Julius Thomsen: Ueber die Basicität und Constitution der Ueberjodsäure.

(Eingegangen am 6. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ueber die normale Basicität der Ueberjodsäure hat man bisher keine Kenntniss gehabt; es war mir deshalb daran gelegen, als meine Untersuchungen über die Bildung der Sauerstoffsäuren bis zur Ueberjodsäure fortgeschritten waren, auch die Neutralisationsphänomene dieser Säure zu studiren.

Bekanntlich ist die empirische Formel der Ueberjodsäure JO_6H_5; der Wasserstoff lässt sich nicht durch Erwärmung ohne Zersetzung der Säure als Wasser entfernen, und man kennt vorläufig kein anderes Hydrat dieser Säure als das genannte. Dagegen lässt sich der Wasserstoff ganz oder theilweise durch Metall ersetzen, und wenn ein Theil desselben durch Metall ersetzt worden ist, lässt sich oft der Rest des Wasserstoffs oder ein Theil desselben als Wasser bei höherer Temperatur entfernen. Es existiren demnach Salze nach der Formel JO_6Ag_5 und JO_4Ag, ferner $J_2O_{12}Ag_4H_6$ und $J_2O_9Ag_4$ u. s. w. (Rammelsberg, Pogg. Ann. 134, 368 u. 499).

Ich habe schon früher die Neutralisationsphänomene einiger dreissig Säuren untersucht (diese Berichte IV, 586), und die Resultate meiner Untersuchungen sind im Einklang mit den herrschenden Ansichten über die Constitution dieser Säuren; es war demnach zu erwarten, dass eine Untersuchung über die fragliche Säure zu einem bestimmten Resultate bezüglich ihrer Basicität führen würde, und es hat sich in der That gezeigt, dass die dynamische Analyse die Frage zu beantworten im Stande ist.

Die Untersuchung wurde in ähnlicher Weise wie diejenigen über die andern Säuren durchgeführt. Es wurde eine verdünnte wässrige Lösung der Säure mit einer ebenfalls verdünnten Lösung von Kali-

hydrat in verschiedenen Verhältnissen gemischt und die Wärmeentwickelung bestimmt. Es zeigte sich bald, dass ein Maximum der Wärmeentwicklung eintrat, wenn 2 Mol. Kalihydrat auf 1 Mol. der Säure reagirten, und es wurde deshalb das Verhältniss der Säure zur Basis folgendermassen in den 6 Neutralisationsversuchen gewählt, nämlich gegen 1 Mol. der Säure (JO_6H_5) wurde 1, $\frac{3}{2}$, 2, $\frac{5}{2}$, 3 u. 5 Mol. Kalihydrat verwendet.

In dem ersten Versuche, wo eine gleichgrosse Anzahl Moleküle Säure und Alkali auf einander reagiren, bildet sich eine stark sauer reagirende Flüssigkeit, die einige Augenblicke nach eingetretener Mischung zu krystallisiren beginnt, obgleich die Flüssigkeit 800 Mol. Wasser gegen jedes Molekül des gebildeten Salzes enthielt. In dem zweiten Versuche, wo zwei Moleküle Säure auf drei Moleküle Alkali reagiren, wird die Flüssigkeit neutral, aber auch aus dieser Flüssigkeit fängt nach einiger Zeit ein Salz an auszukrystallisiren. In den übrigen 4 Versuchen, wo 2, $\frac{5}{2}$, 3 und 5 Mol. Alkali auf ein Molekül der Säure reagiren, sind die Flüssigkeiten alle alkalisch.

Die erhaltenen Zahlenwerthe für ein Molekül der Säure oder JO_6H_5 berechnet, sind nun folgende:

n	$(JO_6H_5 Aq, n\overline{K}Aq)$
1	5150c
$\frac{3}{2}$	16560
2	26590
$\frac{5}{2}$	28230
3	29740
5	32040

Werden die Resultate dagegen auf 1 Mol. Kalihydrat bezogen, dann erhalten wir folgende Werthe:

m	$(mJO_6H_5 Aq, \overline{K}Aq)$
$\frac{1}{5}$	6410c
$\frac{1}{3}$	9910
$\frac{2}{5}$	11290
$\frac{1}{2}$	13300
$\frac{2}{3}$	11010
1	5150

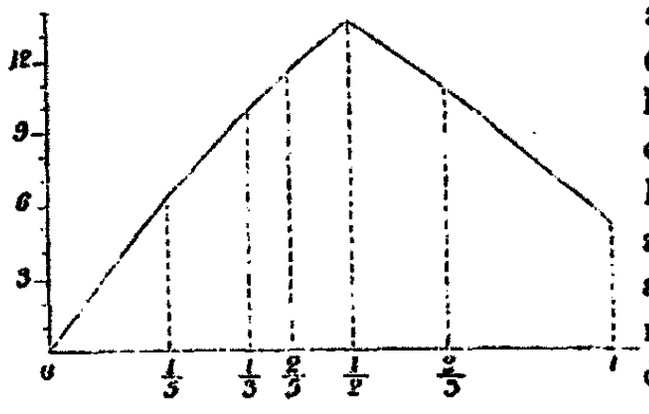
Aus der ersten Tafel sieht man dass wenn 1 Mol. Ueberjodsäure mit Kalilösung versetzt wird, dann steigt die Wärmeentwickelung rasch, bis die Alkalimenge 2 Moleküle beträgt; von da an ist die Steigerung aber gering. Es entwickelt nämlich

das 1. Mol. Kalihydrat	. .	5150^c
2. - -	. .	21440
3. - -	. .	3150
4. u. 5. Mol. -	. .	2300

Die zwei ersten Moleküle Alkali entwickeln zusammen 26590^c oder pr. Molekül Alkali 13295^c. Da nun nach den von mir veröffentlichten Untersuchungen (diese Berichte IV, 590) die Wärmeentwickelung der Neutralisation für eine Mehrzahl von Säuren zwischen 13150^c und 13750^c liegt, fällt die für die Ueberjodsäure gefundene Zahl 13295^c oder abgerundet 13300^c zwischen diese Grenzen und bietet demnach nichts anomales dar. Dass die Wärmeentwickelung sich über die zwei Moleküle Alkali hinaus fortsetzt, entspricht dem, was ich für eine grössere Anzahl von Säuren nachgewiesen habe. Es zeigt sich nämlich dasselbe Phänomen bei der Phosphorsäure, Arsensäure, schwefligen Säure, Kohlensaure u. s. w., welche Säuren alle, nachdem sie mit der zur Bildung der normalen Salze nöthigen Alkalimenge versetzt sind, doch mit einem ferneren Zusatz von Alkali eine geringe Wärmeentwickelung zeigen.

Die zweite Tafel zeigt noch deutlicher, dass das eigentliche Neutralisationsphänomen als beendet zu betrachten ist, wenn gegen ein Molekül der Säure zwei Moleküle Alkali reagiren. Die Tafel zeigt nämlich die Wärmeentwickelung, welche 1 Mol. Kalihydrat entspricht, wenn es mit wachsender Säuremenge behandelt wird. Es steigt nämlich anfangs die Wärmeentwickelung fast proportional der Säuremenge, bis diese $\frac{1}{2}$ Molekül erreicht hat, und ist dann 13300^c. Tritt nun eine grössere Menge Säure hinzu, dann fällt die Wärmeentwickelung sehr bedeutend, so dass es keinem Zweifel unterworfen sein kann, dass die Grenze der normalen Neutralisation erreicht ist, wenn $\frac{1}{2}$ Molekül der Säure für jedes Molekül Alkali zugegen ist.

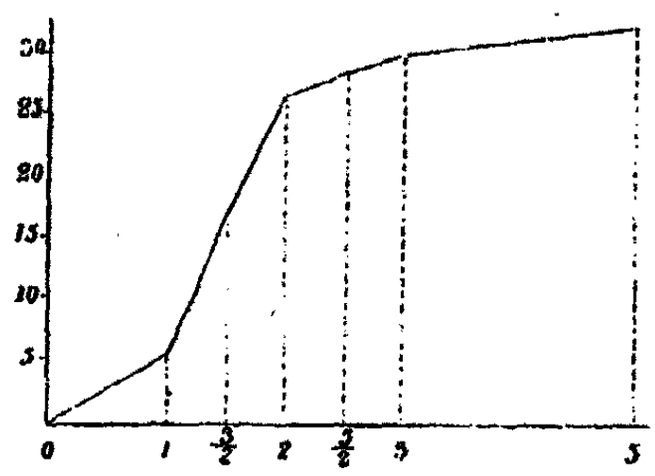
Die beigefügte graphische Darstellung zeigt den Verlauf der Wärmeentwickelung nach der zweiten Tafel. Es bezeichnen die Zahlen an der Verticallinie Tausende von Wärmeeinheiten; die Zahlen an der Horizontallinie geben die Anzahl Säuremoleküle, welche auf 1 Mol. Kalihydrat reagiren, und die diesen entsprechenden Verticallinien oder Ordinaten sind die fraglichen Wärmeentwickelungen. Es zeigt sich aus der Figur, dass die Neutralisation regelmässig verläuft, bis die Säuremenge $\frac{1}{2}$ Mol. beträgt,



dann bildet sich aber durch eine Vermehrung der Säuremenge saures Salz unter einer bedeutenden Wärmeabsorption. Keine andere Säure zeigt eine so bedeutende Wärmeabsorption bei der Bildung der sauren Salze. Nach den von mir veröffentlichten Untersuchungen ist die entsprechende Wärmeabsorption für die Schwefelsäure 935°, für die Selensäure 432°, für die Fluorwasserstoffsäure und die Oxalsäure 290°, während sie für die Ueberjodsäure 8150° beträgt. Es deutet dieses Verhalten ganz bestimmt auf die Existenz des sauern überjodsauren Kalis in der wässerigen Lösung, wenn die Säuremenge über $\frac{1}{2}$ Mol. gegen 1 Mol. Kalihydrat beträgt.

Die in der ersten Tafel enthaltenen Zahlen zeigen auch deutlich die Bildung des sauren Salzes in der Lösung.

Die hier beigefügte graphische Darstellung lässt es noch deutlicher erscheinen. Die Zahlen an der horizontalen Linie bezeichnen die Anzahl Moleküle Kalihydrat, welche auf ein Molekül der Ueberjodsäure ($JO_6 H_5$). reagiren; die Verticallinien dagegen die entsprechende Wärmeentwickelung. Die Bildung des sauren Salzes geschieht unter sehr geringer Wärmeentwickelung, denn es ist



$$(KAq, JO_6 H_5 Aq) = 5150°.$$

Sobald aber das Kali ein Molekül überschreitet, steigt die Wärmeentwickelung sehr bedeutend und fast proportional mit der Vermehrung der Kalimenge bis diese 2 Mol. beträgt; dann aber wird die Wärmeentwickelung für die steigende Kalimenge nur gering.

Die letzte Figur bietet aber gleichzeitig ein anderes sehr interessantes Phänomen. Versucht man die markirten Punkte der gebrochenen Linie durch eine regelmässige Curve zu verbinden, dann wird diese von 0 bis $\frac{3}{2}$ convex gegen die Horizontalaxe, von $\frac{3}{2}$ bis 5 und ferner concav gegen dieselbe, indem die Curve für den Werth $\frac{3}{2}$ einen Inflexionspunkt enthält. Nun ändert sich aber gerade bei diesem Verhältniss der Säure zur Basis (2 Mol. Säure gegen 3 Mol. Kalihydrat) die Reaction der Flüssigkeit; sie ist für diesen Punkt neutral, dagegen sauer für die dem convexen Theil der Curve und alkalisch für die dem concaven Theil entsprechenden Mischungsverhältnisse. Sollte diese Uebereinstimmung in der Aenderung der Convexität der Curve und der Reaction der entsprechenden Flüssigkeiten

mehr als ein Zufall sein? Ich werde später die Frage zu beantworten suchen.

Wenn man aus dem eben Entwickelten Etwas über die Constitution der Ueberjodsäure ableiten will, muss man sich erinnern, dass das gewöhnlich angenommene Molekül der Säure sich als zweibasisch durch die vorliegende Untersuchung erwiesen hat. Von den 5 Wasserstoffatomen des Moleküls sind demnach nur 2 als normal basische Wasserstoffatome zu betrachten und die rationelle Formel wäre demnach

$$JO_4 H_3 . O_2 H_2.$$

Mit dieser Formel stimmt nun auch die Zusammensetzung einer Mehrzahl von Salzen, nämlich derjenigen, welche Hr. Rammelsberg als Halb-Perjodate bezeichnet. Da aber die drei restirenden Wasserstoffatome in vielen Salzen sich leicht durch Erwärmung als Wasser entfernen lassen, ist es einleuchtend, dass sie und die entsprechenden Sauerstoffatome nur schwach an die übrigen Bestandtheile des Moleküls gebunden sind.

Es scheint demnach geeignet, die genannte Formel zu verdoppeln, und ihr die folgende Form zu geben

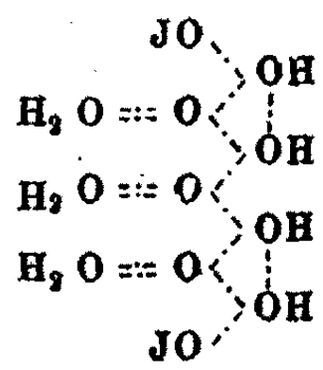
$$H_4 J_2 O_9 . 3 H_2 O,$$

wie es auch schon von Hrn. Rammelsberg geschehen ist.

Die dieser Formel entsprechenden Salze, in welchen die 4 Wasserstoffatome durch Metall ersetzt sind, müssen demnach als normale überjodsaure Salze betrachtet werden.

Die normalen überjodsauren Salze krystallisiren gewöhnlich mit 3, 6 oder 9 Mol. Wasser; nur das Baryumsalz hat Hr. Rammelsberg direct wasserfrei erhalten; aber die Salze mit Kalium, Natrium, Silber, Lithium verlieren ihre ganze Wassermenge durch Erwärmung und entsprechen dann der Formel $R_4 J_2 O_9$.

Die basischen überjodsauren Salze entstehen demnach durch Substitution von Oxyden oder Hydraten anstatt der drei Wassermoleküle oder eines Theiles derselben. Es lässt sich das Verhalten der Ueberjodsäure gegen die Basen durch folgendes Schema versinnlichen.



Es ist hier der Sauerstoff als tetravalent betrachtet, was wohl nothwendig ist, wenn man überhaupt die Bindung von Wassermolekülen erklären soll. Die vier Wasserstoffatome der rechten Seite sind die normal basischen; werden sie bei der Neutralisation durch Kalium ersetzt, dann ist die Wärmeentwickelung die normale, nämlich 4 . 13300c. Wenn aber eine grössere Alkalimenge auf die Säure reagirt, dann wird auch ein Theil des Wassers durch Alkali ersetzt, aber die Wärmeentwickelung ist dann nur gering, beträgt für alle drei Wassermoleküle zusammen nur 10900c. Von diesen drei Wassermolekülen scheint das eine stärker als die beiden übrigen gebunden zu sein. Aus dem Silbersalz $Ag_4 J_2 O_9 . 3 H_2 O$ scheiden sich nach Rammelsberg schon weit unter 100° die zwei Wassermoleküle aus, während das dritte erst bei 200° fortgeht. Es stimmt dieses auch mit der Wärmeentwickelung der Neutralisation, die für das erste Wassermolekül 6300c, für die beiden letzten zusammen nur 4600c beträgt.

Die basischen Salze der Alkalien scheinen nicht im festen Zustande zu existiren, oder wenigstens schwierig darstellbar zu sein; nur für Lithium ist ein solches Salz mit Sicherheit nachgewiesen. Die Ursache ist wahrscheinlich die lose Bindung der an der Stelle der Wassermoleküle eintretenden Basen und die gleichzeitig starke Affinität der Alkalien zum Wasser, wodurch bei der Concentration der Lösungen eine Zersetzung eintritt. Die in Wasser unlöslichen Basen, wie auch die schwerer löslichen Basen der alkalischen Erden bilden dagegen basische Salze. In einer grösseren Anzahl sind sämmtliche drei Wassermoleküle durch ein Oxyd zersetzt z. B. $Ag_4 J_2 O_9 . 3 Ag_2 O$ und $Ba_2 J_2 O_9 . 3 BaO$. Sie sind alle bis auf das Kupfersalz wasserfrei; was mit der angenommenen Constitution der Säure übereinstimmt; das Kupfersalz aber enthält 5 Mol. Wasser, und es scheint demnach, dass in diesem Salze das Hydrat der Basis an die Stelle des Oxydes getreten ist.

Die Ueberjodsäure bildet aber auch saure Salze. Lassen wir die drei Salze, deren Formel $\overset{II}{R}_5 J_6 O_{26}$ und $\overset{II}{R}_7 J_8 O_{35}$ ist, ausserhalb der Betrachtung, weil man sie wahrscheinlich mit Rammelsberg als gemischte Salze ansehen muss, dann haben wir nur die eine Reihe den Formeln $\overset{I}{R} J O_4$ und $\overset{II}{R} J_2 O_8$ entsprechend. Mit Ausnahme des Magnesium- und Strontiumsalzes sind sie alle wasserfrei, und die Salze der ersten Formel denjenigen der Ueberchlorsäure isomorph.

Bezüglich des Magnesiumsalzes befindet sich (Pogg. Ann. 134, 499) nur eine kurze Notiz, aus welcher sich Nichts über die Rolle des Wassers ableiten lässt. Dagegen führt Hr. Rammelsberg an, dass das Strontiumsalz, dessen Formel $Sr J_2 O_8 + 6 H_2 O$ ist, schon in trockener Luft die 4 Moleküle Wasser abgiebt, und die Zusammensetzung des Salzes ist dann $Sr J_2 O_8 + 2 H_2 O$. Die übrigen Salze

sind aber wasserfrei, und ich bin der Meinung, dass man diesen Salzen eine von den normalen und basischen überjodsauren Salzen abweichende Constitution beilegen muss.

Erstens sind die wasserfreien Salze den überchlorsauren Salzen isomorph, und die Constitution jener ist wahrscheinlich dieser analog, und da das überchlorsaure Kali dem übermangansaurem Salze isomorph ist, muss man wohl für diese sämmtlichen Säuren die Formel

$$R_2 J_2 O_8$$

als die wahrscheinliche wählen.

Ferner zeigt sich bei der Bildung des sauren Salzes ein abnormes Wärmephänomen. Wird das Doppelmolekül der Ueberjodsäure mit 2 Molekülen Kalihydrat versetzt, dann ist die Wärmeentwickelung nur 10300^c, während die normale Wärmeentwickelung etwa 27000^c betragen würde. Die nächsten 2 Moleküle Kalihydrat, welche das Salz in das normale Salz verwandeln, geben dagegen 42880^c, was sich ebenfalls weit von der normalen Wärmeentwickelung entfernt, aber in entgegengesetzter Richtung. Dagegen geben sämmtliche 4 Moleküle Kalihydrat, wenn sie gleichzeitig auf das Doppelmokül der Ueberjodsäure reagiren und diese in das normale Salz umändern, 53180^c, welche Grösse der normalen Wärmeentwickelung für 4 Mol. Kalihydrat oder 54000^c ganz entspricht.

Ich glaube, dass man daraus wohl den Schluss ziehen darf, dass die Gegenwart von nur 2 Molekülen Alkali eine Spaltung des Doppelmoleküls der Ueberjodsäure bewirkt, wodurch theils die drei Wassermoleküle heraustreten, theils aus den zwei restirenden Hydroxylpartikeln sich ein Molekül Wasser bildet und sich ebenfalls von der Säure trennt, und dass diese Zersetzung des Moleküls durch die bei der Neutralisation fehlenden 16000 Wärmeeinheiten angedeutet wird.

Die Resultate dieser Untersuchung bezüglich der Basicität und Constitution der Ueberjodsäure und ihrer Salze lassen sich demnach mit den von Hrn. Rammelsberg gewonnenen Resultaten bezüglich der Zusammensetzung der Salze auf folgende Art zusammenstellen:

1) Das Molekül der Ueberiodsäure ist durch folgende Formel auszudrücken:

$$H_4 J_2 O_9 . 3 H_2 O;$$

die Säure ist 4-basisch und 10-atomig.

2) Die normalen Salze entsprechen den Formeln

$$\overset{I}{R}_4 J_2 O_9 . 3 H_2 O \text{ und } \overset{II}{R}_2 J_2 O_9 . 3 H_2 O.$$

Die Bestandtheile der 3 Mol. Wasser sind in diesen Salzen nur lose gebunden und lassen sich vollständig oder theilweise durch Erwärmung entfernen.

3) **Die Neutralisationswärme** ist für das normale Kalisalz 4 × 13300° oder für jedes Molekül Kalihydrat gleich der für andere Säuren normalen Wärme.

4) Es existiren **drei Reihen von basischen Salzen**, deren normale Formeln die folgenden sind:

einbasisch	$\overset{II}{R}_3 J_2 O_{10} . 2 H_2 O$	z. B. $Pb_3 J_2 O_{10} . 2 H_2 O$
zweibasisch	$\overset{II}{R}_4 J_2 O_{11} . H_2 O$	- - $Zn_4 J_2 O_{11} . H_2 O$
dreibasisch	$\overset{II}{R}_5 J_2 O_{12}$	- - $Ba_5 J_2 O_{12}$
	$\overset{I}{R}_{10} J_2 O_{12}$	- - $Ag_{10} J_2 O_{12}$

Basische Salze der Alkalien Kali und Natron scheinen nicht im festen Zustande zu existiren, oder jedenfalls leicht von Wasser zersetzt zu werden. Bei der Reaction von Kalihydrat auf normales in Wasser gelöstes Kalisalz ist die Wärmeentwickelung nur gering; für 6 Mol. Kalihydrat beträgt sie nur 10900°.

5) Durch Reaction der Säure auf die normalen Salze oder auf eine für die Bildung von normalen Salzen nicht hinreichende Quantität Basis tritt eine Zersetzung des Säuremoleküls ein, indem sich 4 Mol. Wasser bilden, wodurch ein **saures Salz** von der Formel

$$R_2 J_2 O_8$$

entsteht. Diese Zersetzung des Moleküls ist von einer bedeutenden Wärmeabsorption begleitet (etwa 16000°), so dass die zur Bildung des sauren Kalisalzes nöthigen 2 Mol. Kalihydrat nur 10300° entwickeln, während die normale Wärmemenge etwa 26000° betragen würde.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, Januar 1873.

2. G. Gustavson: Ueber die Darstellung von Sulphurylchlorid, $SO^2 Cl^2$, aus Schwefelsäureanhydrid und Chlorbor.

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

Das Verhalten von Schwefelsäureanhydrid beim Zusammenbringen mit Chlorverbindungen der Metalloide ist in letzter Zeit wiederholt untersucht worden. So verdanken wir Schützenberger[1]) die Angabe, dass Tetrachlorkohlenstoff sich mit Schwefelsäureanhydrid zu Phosgengas und dem Chlorid der Nordhäuser Schwefelsäure $S^2 O^5 Cl^2$, umsetzt. Ausführlich und genau ist das Verhalten von Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäurehydrat zu den Chlorverbindungen des Phos-

[1]) Compt. rend. LXIX, 352.

phors von Michaelis[1]) studirt worden. Unter Anderem fand derselbe, dass Sulphurylchlorid, SO^2Cl^2, sich in keinem Falle bei Einwirkung der Haloidverbindungen des Phosphors auf Schwefelsäure oder deren Derivate (Salze, Anhydrid, erstes Chloranhydrid) bildet. In allen Fällen, wo früher Bildung von SO^2Cl^2 angeblich beobachtet worden war, erwies sich nach genauerem Studium, dass nicht Sulphurylchlorid, sondern das Chlorid der Pyroschwefelsäure, $S^2O^5Cl^2$, oder das erste Chloranhydrid der Schwefelsäure, SO^3HCl, oder zuletzt Thionylchlorid, $SOCl^2$, sich gebildet hatten. Somit fanden die bezüglichen Angaben von Odling, Williamson und Carius keine Bestätigung. Dagegen fand Michaelis in Uebereinstimmung mit Regnault, dass Sulphurylchlorid, bei Einwirkung von Sonnenlicht auf ein Gemenge von schwefligsaurem und Chlorgas entstehe. Unlängst hat derselbe Forscher gezeigt, dass auch die Chlorverbindungen des Schwefels mit Schwefelsäureanhydrid zusammengebracht kein Sulphurylchlorid liefern[2]) Die erwähnten Experimente lassen Michaelis an der Möglichkeit zweifeln, Sulphurylchlorid aus Schwefelsäureanhydrid zu erhalten[3]). Dennoch entsteht ersteres aus letzterem bei Einwirkung von Chlorbor, wobei die Reaction ziemlich glatt verläuft. Die Ausbeute ist am ergiebigsten, wenn man auf 1 Aeq. Chlorbor 2 Aeq Schwefelsäureanhydrid in Glasröhren einschmilzt und dieselben bei 120° circa 8 Stunden erhitzt. Nach Beendigung der Reaction wurden die Röhren geöffnet und das Flüchtige aus denselben im Wasserbade abgetrieben; die erhaltene Flüssigkeit ging bei nochmaliger Destillation fast vollständig bei 70°—71° über und lieferte mit Wasser zersetzt Schwefel- und Salzsäure. Sie war nach der Formel SO^2Cl^2 zusammengesetzt, wie folgende Analysen beweisen:

1) 0.298 Gr. Subst. gaben 0.637 AgCl oder 52.88 pCt. Cl.
2) 0.232 - - - 0.496 - - 52.88 pCt Cl.
3) 0.351 - - - 0.628 $BaSO_4$ - 23.23 pCt. S.
4) 0.168 - - - 0.287 - - 23.46 pCt. S.

Für SO^2Cl^2 berechnet — 52.59 pCt. Cl. und 23.70 pCt. S.

Die Reaction dürfte somit nach folgender Gleichung verlaufen sein:

$$2BCl^3 + 4SO^3 = 3SO^2Cl^2 + B^2O^3\ SO^3.$$

Die zugleich gebildete Verbindung von Borsäure und Schwefelsäureanhydrid bleibt nach Abtreiben von SO^2Cl^2 in den Röhren als

---

[1]) Zeitschrift f. Chemie 1871, 149.
[2]) Diese Berichte 1872, 924.
[3]) Zeitschrift f. Chemie 1871, 150. Diese Ber. 1872, 925. Das vorliegende Fragment aus meinen Untersuchungen veröffentliche ich auf Wunsch des Hrn. Michaelis, welcher derselbe in seiner letzten Abhandlung ausgesprochen hat. Uebrigens sind die hier angeführten Experimente schon im Aprilheft des Russ. Chem. Journal (1872, 188) ausführlich beschrieben.

feste Masse zurück, welche mit Wasser heftig reagirt; dabei bildet sich krystallinische Borsäure und Schwefelsäure. Die Verbindung ist nicht analysirt worden, auf einem Platinblech erhitzt hinterlässt sie unter Ausstossen von Dämpfen von Schwefelsäureanhydrid geschmolzenes Borsäureanhydrid.

Es ist mir nicht gelungen auf ähnliche Weise, indem ich Brombor, BBr^3, auf Schwefelsäureanhydrid einwirken liess, Sulphurylbromid darzustellen. Als Reactionsprodukte erhielt ich Brom, Schwefligsäuregas und die erwähnte Verbindung von Borsäure und Schwefelsäureanhydrid.

Bei Einwirkung von Siliciumchlorid auf Schwefelsäureanhydrid habe ich $S^2O^5Cl^2$ erhalten. In kurzer Zeit hoffe ich über die Einwirkung von Aluminiumchlorid und Titanchlorid auf Schwefelsäureanhydrid berichten zu können.

St. Petersburg, 24. December 1872.

---

3. Jacob Myers: Ueber die Dissociation des Quecksilberoxydes.

(Untersuchung aus dem Laboratorium des *Athenaeum Illustre.*)

(Eingegangen am 7. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Schon im Jahre 1867 hat Debray[1]) versprochen, seine Versuche über die Dissociation des Quecksilberoxydes zu veröffentlichen, bis jetzt ist es aber beim Versprechen geblieben. Aeltere Untersuchungen über diesen Gegenstand liegen, wie leicht verständlich, nicht vor, wenn man die von Pelouze und Gay-Lussac[2]), wodurch dargethan worden ist, dass bei beiden Modificationen des Oxydes die Zerlegung bei gleicher Temperatur beginnt, ausser Betracht lässt.

Die Untersuchungen sind von mir ausgeführt nur mit der rothen Modification; das benutzte Oxyd musste selbstverständlich rein sein, und ganz frei von Oxydul, weil dies schon bei 100° C. zersetzt wird. Käufliches Oxyd enthielt immer Oxydul; ich bereitete es demnach selbst durch Erhitzen von salpetersaurem Salze. Dies war dargestellt aus reinem Quecksilber, erhalten mittelst Reduction krystallinischen Zinnobers durch Eisen, und aus mit aller Sorgfalt bereiteter Salpetersäure. Auch dies Oxyd enthielt Oxydul, erst nachdem es erhitzt war, mit salpetersaurem Ammonium, war es völlig frei von dieser Beimischung.

Das Oxyd wurde in eine abgewogene Röhre gebracht, das Gewicht bestimmt, und nun die Röhre verbunden mit einer Geissler'-

---

[1]) Compt. rend. 1867, 603.
[2]) Ibid. T. XVI, 810.

schen Pumpe. Vorher war der Inhalt ermittelt: 1) des Ballons der Pumpe, von einer bestimmten Marke an; 2) der übrigen Theile des Apparates, inclusive der Röhre; 3) der Durchschnitt der Barometerröhre der Pumpe. Ich war so im Stande, die Angaben des Manometers mittelst der Wage zu controliren. Im Voraus sei erwähnt, dass das Eine durchaus gut mit dem Anderen stimmt.

Die Röhre mit Oxyd wurde in diesen Versuchen auf verschiedene Weise zu der geforderten Temperatur gebracht: 1) in einem Luftbade, dessen Temperatur mittelst des modificirten Schlösing'schen Temperaturregulators constant erhalten wurde; 2) in einem Bade von Quecksilber und Schwefel zur Erzielung der Temperatur 350° C. und 440° C., und 3) in einem Bade von Schwefel und Zink, wo durch Regeln der Flamme mit der Hand, die Temperatur ziemlich constant auf 400° C. und 560° C. blieb. Zur Messung dieser hohen Temperaturen benutzte ich das Lufthermometer Berthelot's. In allen Versuchen, wo Wägungen vorgenommen werden sollten, kühlte ich das aus dem Bade hervorragende Stück der Röhre mittelst eines kurzen Liebig'schen Kühlers ab.

Die ersten Versuche wurden angestellt bei 105.5° C., die Röhre während einer Stunde erhitzt, und das Manometer zeigte auch nicht die mindeste Aenderung. Bei dem zweiten Versuche wurde die Temperatur auf 150° C. erhalten, nach einer Stunde war Sauerstoff, von nicht messbarem Drucke, entwickelt, und ein Anflug von Quecksilber in der Röhre abgesetzt. Bei 240° C. war nach einer Stunde Erhitzen die Tension des Sauerstoffs 2^{mm} und nahm nicht mehr zu durch längeres Erhitzen. Die höhere Temperatur 293° C. wurde etwa 2 Stunden behalten, in der Ersten war die Tension gewachsen bis $2\frac{1}{2}^{mm}$, die Zweite brachte keinen Zuwachs der Tension. Diese vier Versuche ergaben also, dass das Maximum der Tension in kurzer Zeit erreicht ist, jedoch auch, dass diese Tension äusserst gering, nur eine kleine Fraction des Atmosphärendruckes ist.

Der fünfte Versuch wurde angestellt bei 350° C., die Röhre befand sich in dem Luftbade und darin das Lufthermometer, die Temperatur blieb constant, auch ohne Regulator, wie in meinem vorigen Aufsatze erwähnt ist. Nach ohngefähr gleich langer Zeit als in den vorigen Versuchen, war der Druck des Sauerstoffs 8^{mm} und bewies sich, bei weiterem Erhitzen, als das Tensionsmaximum für diese Temperatur. Bei 400° C. wurde 5 Stunden erhitzt, und am Ende dieser Zeit war das Manometer noch im Steigen begriffen; der Druck des Sauerstoffs war alsdann 16^{mm}. Es war keine leichte Aufgabe, die Temperatur durch Reguliren der Flamme unter dem Schwefelbade constant zu erhalten. In siedendem Schwefel befand sich die Röhre 13 Stunden, der Druck des Sauerstoffs war nach 7 Stunden 39^{mm},

und nahm in den letzten 6 Stunden nur mit 27^{mm} zu, und da ich während dieser letzten Periode abwesend gewesen war, glaubte ich zu dieser Zeit, dass diese Abnahme hinwies auf ein erreichtes Tensionsmaximum. Ueberdies war alles fertig, um die Röhre in das Zinkbad zu bringen, so dass ich mich entschloss, den Versuch mit dem siedenden Schwefel später zu wiederholen. Das Zinkbad wurde ziemlich constant erhalten auf 560° C. während 7¼ Stunden, und der Druck des Sauerstoffs war am Ende dieser Zeit 343^{mm}. Nach 3½ Stunden war die Tension 271.5, und von diesem Punkte an beobachtete ich jede Viertelstunde das Manometer. Daraus ging hervor, dass in der Entwickelung des Sauerstoffs, bei der Zerlegung des Oxydes, Maxima und Minima vorkommen, wie z. B. folgende Reihe zeigt:

304. 369. 315.5. 323. 329.5. 334.5. 339. 343.

Bei diesem Versuche war ich überdem im Stande, den Schmelzpunkt von Handelszink zu bestimmen. Es war mir nämlich unmöglich, die ganze erforderliche Menge Zink auf einmal in der Kolben zu bringen, und als nun schon das Luftreservoir des Thermometers sich unter dem geschmolzenen Metalle befand, hatte jede Zufügung einer neuen Zinkmenge ein Steigen des Quecksilberfadens (bis zum Punkte 440° C.) zufolge, wo letzterer stehen blieb, bis alles Zink geschmolzen war. Auch muss noch erwähnt werden, dass, als der Versuch geendigt, und die Röhre aus dem Bade gehoben wurde, sie am unteren Ende eingedrückt war. Das Glas war bei der angewandten Temperatur weich geworden, und hatte dem Drucke der Luft und des Metalles nachgegeben. Das Luftreservoir des Thermometers, von einer härteren Glassorte angefertigt, hatte keine Aenderung der Capacität erfahren, wie ein speciell zu diesem Zwecke angestellter Versuch ergab.

Der Gang dieser letzten Versuche, und namentlich die Thatsache, dass bei Keinem Abnahme der Tension des Sauerstoffs auftrat, sei es, dass das Erkalten rasch oder langsam vor sich ging, machte die Ansicht, die mich zu dieser Untersuchung drängte, wahrscheinlich. Die Lockerheit der Verbindung zwischen Quecksilber und Sauerstoff liess eine Anomalie in der Dissociation des Oxydes voraussehn, wenn man die Erklärung der Dissociation, wie sie von Pfaundler[1]) gegeben ist, als die richtige anerkennt. Deren Hauptsatz, dass bei einer bestimmten constanten Temperatur, eine ebenso grosse Anzahl von Molecülen sich spaltet, als sich durch Begegnung wieder vereinigt, dass also ein Gleichgewichtszustand (Tensionsmaximum) eintritt, mag, glaubte ich, bei Quecksilberoxyd nicht zutreffen, weil der erste Theil

[1]) Poggend. Ann. 131, S. 54.

wohl in Erfüllung geht, doch nicht der zweite. Das Resultat meiner Versuche, bis zu 350° C., widersprach meiner Erwartung, jedoch für die höhere Temperatur blieb noch immer die Wahrscheinlichkeit bestehen.

Ich setzte also die Röhre wieder einmal in das Schwefelbad, erhitzte zum Sieden, nachdem soviel Sauerstoff in den Apparat gebracht war, als sich beim Ende des vorigen Versuches bei dieser Temperatur darin befand, nämlich 66^{mm} Der Hahn der Luftpumpe war so gestellt, dass der Ballon der Pumpe kein Theil des Apparates ausmachte. Die Röhre wurde 20½ Stunden, jedoch nicht andauernd, erhitzt, der Druck des Sauerstoffs vermehrte sich um 60^{mm}, doch auch jetzt war die Zunahme nicht gleichmässig, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist.

Dauer des Versuches.	Stand des Manometers beim Anfang	beim Ende.	Zunahme pro Stunde.
Stunden.	Millim.	Millim.	Millim.
$3^3/_4$	66	74	2.13
$2^3/_4$	80	87	2.54
$4^1/_4$	87	$101^2/_3$	3.45
4	$101^2/_3$	$115^2/_3$	3.50
4	$115^2/_3$	$125^2/_3$	2.50

Nachher wurde der Hahn so gestellt, dass der Ballon zu dem Apparate gehörte, und so wiederum während 51¼ Stunden, auch jetzt nicht andauernd, mitunter doch 24 Stunden hintereinander erhitzt, wodurch die Tension des Sauerstoffs 165.5^{mm} wurde, und also um 47.5^{mm} stieg, da beim Oeffnen des Hahnes die Tension im Apparate 418^{mm} wurde. Wäre dereselbe Raum als in den vorigen Versuchen gebraucht, so sollte die Tension um 111^{mm} vergrössert sein, es stellt sich also heraus, dass die Entwickelung des Sauerstoffs nur langsam in Abnahme begriffen ist.

Im Ganzen war nun schon 85 Stunden erhitzt, und das Ende des Versuches liess sich auf diese Weise noch nicht erblicken; deshalb führte ich nochmals Sauerstoff in den Apparat, bis die Tension 337^{mm} war. Zur Erreichung dieser Tension sollten, wenn man die Entwickelung des Sauerstoffs in den letzten Versuchen als Grundlage nimmt, ungefähr 200 Stunden erforderlich sein. Die Röhre wurde 15½ Stunden erhitzt, das Resultat dieser Versuche ist in der folgenden Tabelle aufgenommen, wobei zu bemerken ist, dass das Ablesen von einer bestimmten Marke an, 738.1^{mm} über dem Quecksilber in dem Reservoir, geschah.

Dauer des Versuches.	Stand des Barometers beim Beginn.	Stand des Thermometers beim Ende.	Ablesung auf der Barometerröhre.	Differenz.	Berechnet nach dem Raume in voriger Tabelle.
Stunden.	Millim.		Millim.	Millim.	Millim.
$4^1/_2$	757.3 754.2	$10^1/_4$ °C. 10	318 323	2.2	5.13
$3^3/_4$	754.4 757.1	$7^1/_2$ $10^1/_4$	318 320	1.3	3.03
$7^1/_4$	758.4 757.2	$6^3/_4$ $14^1/_2$	315 329	3.2	7.47

Aus den Zahlen der sechsten Spalte ergiebt sich, dass die Entwickelung des Sauerstoffs äusserst langsam abnimmt, wenn der Druck dieses Gases wächst. Es war mit dem Apparate nicht möglich, Versuche bei einem dem der Atmosphäre gleichen Drucke des Sauerstoffs anzustellen, jedoch auch ohne diese glaube ich mich zu dem Schlusse berechtigt, dass bei der Temperatur des siedenden Schwefels kein Tensionsminimum für den Sauerstoff des Quecksilberoxydes eintritt, dass aber die Entwickelung dieses Gases in einer stetigen, doch äusserst langsamen Abnahme begriffen ist, eine Erscheinung, meines Erachtens nach der Abschwächung jeder chemischen Wirkung durch grösseren Druck gleich zu stellen.

Es schien mir unnöthig, diese Versuche für höhere Temperaturen zu wiederholen; für die niedere des siedenden Quecksilbers stellte ich einige ähnliche Versuche an, deren Resultat war, dass bei dieser Temperatur ein Tensionsmaximum von 8^{mm} für den Sauerstoff existirt, wie schon meine ersten Versuche bei dieser Temperatur ergaben. Einmal wurde die Röhre, nachdem dies Maximum erreicht war, 13 Stunden ununterbrochen erhitzt ohne Veränderung in dem Manometer.

Die gewonnenen Resultate lassen sich in folgender Weise deuten. Die Dissociation des Quecksilberoxydes ist, bis zu einer bestimmten Temperatur normal, nur dass beim Erkalten, sei es schnell oder langsam, keine Abnahme der Tension des Sauerstoffs eintritt. Wird diese Temperaturgrenze überschritten, so wird kein Tensionsmaximum erreicht, weil die getrennten Moleküle grössere Bewegung erlangt haben, als zu ihrer Verbindung dienlich ist. Deshalb sollte für jede Temperatur, über diese Grenze, die Zersetzung vollkommen sein, wenn nur das Oxyd lange genug erhitzt wird.

Die Hypothese ist oft aufgestellt worden, dass für jeden Stoff eine bestimmte Temperatur angenommen werden dürfte, wobei jedes Molekül so grosse Bewegung hat, dass sein Vereinigungsstreben mit einem

anderen Stoffe = 0 zu setzen wäre. Es leuchtet ein, dass diese Temperatur für ein und denselben Stoff eine Andere sein muss verschiedenen Stoffen gegenüber. Für Quecksilber und Sauerstoff setze ich diese Temperatur ohngefähr 400° C., und stütze mich dabei auch auf einige frühere von mir angestellte und der Section der hiesigen Gesellschaft mitgetheilte Versuche, wobei ich beobachtete, dass wenn man Quecksilber in offenem Gefässe kocht, sich das gebildete Oxyd einige Centimeter über dem Niveau des Metalles befindet. Erhitzt man dagegen Quecksilber geraume Zeit auf 300° C., so hat sich ebenfalls Oxyd gebildet, doch es sitzt nur an dem Rande der Flüssigkeit. Dies lässt sich, da die Temperatur einige Centimeter über dem Metall viel niedriger ist als darin, nur so erklären, dass bei 350° C. die mit dem Maximum der Bewegung behafteten Quecksilbermoleküle, und w hrscheinlich auch die mit dem Minimum, kein Vereinigungsstreben zu Sauerstoff besitzen. Die Temperatur von 400° C. möchte als Grenze also eher zu hoch als zu niedrig sein.

Es mangelte mir die Zeit, ähnliche Versuche mit der gelben Modification auszuführen, und weil ich nicht weiss, wann ich diese Untersuchungen wieder aufnehmen kann, hielt ich es für besser, die erhaltenen Resultate zu veröffentlichen, als so lange zu warten. Kehrt die Gelegenheit wieder, so hoffe ich auch die Dissociation des Silber- und Goldoxydes zu untersuchen, weil ich glaube, hierdurch Aufschluss zu erlangen über die auffallende Langsamkeit des Vorganges beim Quecksilberoxyde. Schliesslich fühle ich mich gedrungen, meinen Dank Hrn. Prof. Gunning dafür bzustatten, dass er die Hülfsmittel seines Laboratoriums mir zu Gebote stellte.

Amsterdam, 1. Januar 1873.

---

4. Rud. Boettger und Theodor Petersen: Ueber einige Stickstoffverbindungen des Anthrachinons.

(Fortsetzung).

(Eingegangen am 4. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim).

Vor einiger Zeit [1]) haben wir gezeigt, dass das Anthrachinon durch concentrirte Salpeter-Schwefelsäure leicht in dasjenige Dinitroanthrachinon verwandelt werden kann, welches die beiden Nitrogruppen in der Alizarinstellung enthält, auch mehrere Derivate desselben damals beschrieben. Inzwischen ist es uns gelungen, das Anthrachinon direkt mit Salpetersäure einmal zu nitriren, zu welchem Ende allerdings eine längere und energische Einwirkung der Säure nothwendig ist, ferner

[1]) Diese Berichte IV, 801.

mehrere bemerkenswerthe Abkömmlinge dieses Mononitroanthrachinons, welches wir, da es mit Leichtigkeit durch Salpeter-Schwefelsäure noch einmal nitrirt und in unser α-Dinitroanthrachinon verwandelt wird, und, wie wir sehen werden, NO_2 offenbar an derselben Stelle wie das bekannte Oxyanthrachinon OH enthält, mit α bezeichnen, zu erhalten.

α-Mononitroanthrachinon $C_{14}H_7(NO_2)O_2$.

Um Anthrachinon einmal zu nitriren, wird es in wenigstens der 6fachen, besser 10 bis 12fachen, oder selbst noch grösseren Menge Salpetersäure von 1.48 bis 1.50 spec. Gewicht in der Wärme aufgelöst und die Auflösung bei Anwendung kleiner Mengen ½ bis ¾ Stunden, bei grösseren Mengen entsprechend länger in lebhaftem Sieden erhalten. Nachdem schüttet man die Flüssigkeit in ein Uebermass von kaltem Wasser und wäscht die ausgefallenen, sehr blassgelben Flocken mit Wasser. Die Darstellung ist also sehr einfach, indessen fällt das Produkt, wenn nicht lange genug gekocht war, natürlich etwas chinonhaltig aus. Weitere Oxydationsprodukte bilden sich daneben bei Anwendung reinen Chinons, welches übrigens schwieriger zu erhalten ist, als man glauben sollte, nur in ganz unwesentlicher Menge; auch konnten wir bislang kein Isomeres in unserem Nitrokörper entdecken.

Das Mononitroanthrachinon stellt nach dem Trocknen ein hellgelbes, wie die meisten Anthrachinonverbindungen ziemlich elektrisches Pulver dar. Es sublimirt in höherer Temperatur leicht in sehr feinen blassgelben, bis beinahe weissen Nädelchen welche bei 230° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Es ist nicht löslich in Wasser, kaum in Aether, sehr schwer in Alkohol, leichter in Essigäther, Benzol, Chloroform, Terpentinöl, ferner in Eisessig, woraus es hübsch in feinen Nadeln krystallisirt, leicht mit bräunlich gelber Farbe in conc. Schwefelsäure und in Anilin[1]), mit letzterem (wie der Dinitrokörper eine harzartige Verbindung bildend, welche sich mit schön fuchsinrother Farbe in Essigsäure, Essigäther und anderen ätherischen Lösungsmitteln auflöst; leicht löslich endlich auch in Nitrobenzol und daraus in netten, schmalen, offenbar monoklinen Säulchen zu erhalten.

In conc. Salpeter-Schwefelsäure aufgelöst und gelinde erwärmt, verwandelt es sich leicht und vollständig in α-Dinitroanthrachinon, welches aus der Säurelösung alsbald zum Theil ausfällt. Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten des α-Mononitroanthrachinons zu schmelzendem Alkali. Es wird hierbei sehr reichlich Alizarin erzeugt, jedoch auch eine gewisse Menge Anthrachinon rückgebildet. (Unser zweites Verfahren der Bereitung künstlichen Alizarins.)

---

[1]) Anilin ist auch ein vorzügliches Lösungsmittel für Anthrachinon und Anthracenverbindungen überhaupt.

α-Monamidoanthrachinon $C_{14}H_7(NH_2)O_2$.

Ebenso leicht wie das dinitrirte kann unser mononitrirtes Anthrachinon durch reducirend wirkende Substanzen amidirt werden. Wir bedienen uns zu dem Ende mit Vorliebe wiederum des Natriumsulfhydrats. Man erwärmt feinpulveriges Mononitroanthrachinon mit einer mässig concentrirten wässerigen Auflösung des Sulfosalzes. Die Flüssigkeit färbt sich zuerst grün, doch nicht so lebhaft, wie bei Anwendung unseres Dinitrokörpers, sodann unter Abscheidung von mehr oder weniger roth gefärbten Flocken violett. Man erhält eine Zeit lang im Kochen, verdünnt mit Wasser, lässt erkalten, um möglichst wenig Amid gelöst zu behalten [1]), filtrirt und süsst mit kaltem Wasser aus.

Das so dargestellte getrocknete α-Monamidoanthrachinon stellt im reinen Zustande ein lebhaft ziegelrothes Pulver dar, welches in ebenso gefärbten, anscheinend rhombisch krystallisirten netten Nadeln leicht sublimirt erhalten werden kann. Das zinnoberrothe Pulver des α-Diamidoanthrachinons sublimirt dahingegen in schön granatrothen flachen Nadeln mit grünlichem Flächenschein. Schmelzp. 256°. Der Körper ist schwer löslich in Alkohol und Aether, reichlicher in Essigäther, Chloroform, Benzol und Eisessig, woraus er hübsch krystallisirt, leicht in conc. Schwefelsäure mit braunrother Farbe. Säureverbindungen scheinen nicht zu bestehen.

Die mit Wasser behandelte Kalischmelze dieses Körpers zeigte zwar tiefblauviolette Farbe, doch konnte in dem mit Säure niedergeschlagenen Produkt nur sehr wenig Alizarin constatirt werden.

α-Diazoanthrachinonnitrat $C_{14}H_7N_2O_2\ NO_3$.

Leitet man in die Auflösung des Amides in absolutem Aethyl-Aether einen Strom von salpetriger Säure, so fällt nach einiger Zeit unter Entfärbung der Aetherlösung ein blassrosa bis schwach gelblich gefärbtes Pulver von der genannten Zusammensetzung. Die Essigätherlösung des Amides wird durch salpetrige Säure nach und nach braun gefärbt, ohne etwas abzuscheiden, aus der Chloroformlösung erhielt man eine braune, zur näheren Untersuchung nicht geeignete Substanz.

In Wasser ist dieser Azokörper mit röthlicher Farbe, die durch Aetzkali sogleich in hellbraun übergeht, ziemlich schwer löslich, weit leichter in Alkohol und Essigäther, unlöslich in Aether. Beim Erwärmen mit Wasser entbindet sich reichlich Stickgas, gelbe bis braune Flocken fallen nieder, nächstdem reagirt die Flüssigkeit von freier

---

[1]) Sowohl das monamidirte als auch das diamidirte Anthrachinon ist im Natriumsulfhydrat mit violetter Farbe etwas auflöslich.

Salpetersäure sauer. Aus den abfiltrirten und getrockneten Flocken sublimiren beim Erhitzen nette, glänzende, citronen- bis goldgelbe flache Nadeln oder Blättchen, welche die Reactionen des neuerlich durch Graebe und Liebermann bekannt gewordenen Oxyanthrachinons zeigen. Ihr Schmelzpunkt wurde bei 202° gefunden. In diesem Falle erfolgt also die Umsetzung des Diazokörpers in das Hydroxylat leicht und glatt nach der Gleichung

$$C_{14} H_7 O_2 N_2 NO_3 + H_2 O = C_{14} H_7 O_2 . OH + N_2 + NHO_3,$$

während das aus dem Diamid erhaltene azotirte Produkt, wie wir früher zeigten, erst in der Kalischmelze Alizarin liefert. Der ziemlich beständige, jedoch allmählig etwas salpetrige Dämpfe ausgebende Azokörper verpufft schwach beim Erhitzen unter Verkohlung.

Verhalten des α-Mononitroanthrachinons gegen concentrirte Schwefelsäure.

Aehnlich wie das α-Dinitroanthrachinon verhält sich auch das mononitrirte Chinonderivat, wenn seine mit einem Uebermaass (12—16 Th.) englischer Schwefelsäure bereitete Auflösung gegen 200° erhitzt wird. Unter Entwicklung von nicht allzuviel schwefliger Säure färbt sich die Flüssigkeit bald tief braunroth. Bei Hinzufügung von etwas Zink verlief die Reaction in derselben Weise. Man lässt, wenn die Hauptreaction vorüber, ein wenig erkalten, erwärmt wiederum, bis der Geruch nach SO_2 verschwunden und schüttet in kaltes Wasser aus. Die niedergefallenen, schön violettroth gefärbten Flocken werden gut mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und durch mehrmaliges Verdunsten aus Alkohol rein ausgebracht.

Derart wird der Körper als mehr oder weniger pfirsichblüthrothes Pulver erhalten, welches beim Erhitzen zu einer dunkelkirschrothen Flüssigkeit schmilzt, aus welcher rosarothe feine Nadeln von 240° Schmelzp. sublimiren.

Er ist fast unlöslich in Wasser, reichlicher löslich in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform, Benzol und Eisessig mit schön hochrosarother Farbe, aus letzterem Lösungsmittel namentlich nett krystallisirend. Conc. Schwefelsäure löst ihn leicht mit hellbräunlich rother, Kalihydrat mit rothvioletter Farbe, Ammoniak etwas schwerer ebenso. Beim Erwärmen mit conc. Aetzkaliflüssigkeit entwickelt sich bald Ammoniak. Conc. Salpetersäure bewirkt sofortige Braunfärbung; damit gekocht entsteht eine röthlich-gelbe Lösung, aus welcher mit Wasser hochgelbe Flocken eines Nitrokörpers fallen, welcher sich in Kali mit weinrother Farbe löst und beim Schmelzen damit Alizarin liefert.

Die Resultate der Analysen entsprechen am besten der Formel

$$C_{28} H_{16} N_2 O_6,$$

wonach der vorliegende Körper als Imidohydroxylanthrachinon

$$C_{14}H_6O^2\left\{\begin{matrix}N^{HH}N\\OHOH\end{matrix}\right\}C_{14}H_6O_2$$

aufgefasst werden kann.

Für den von uns aus α-Dinitroanthrachinon erhaltenen Farbstoff von der Formel

$$C_{14}H_8N_2O_4$$

brachte der Eine von uns bereits die Auffassung als Diimidodihydroxylanthrachinon zur Besprechung [1]). Das weitere Studium jenes wie auch des neuen Anthracenabkömmlings, dessen vorerwähntes Salpetersäurederivat vermuthlich Nitrohydroxylanthrachinon ist, wird uns hoffentlich bald ermöglicht. Ueberhaupt werden wir fortfahren, die Stickstoffverbindungen des Anthrachinons zu untersuchen.

Beim Erhitzen von gewöhnlichem Dinitronaphtalin mit conc. Schwefelsäure entsteht bekanntlich Naphtazarin, die Stickstoffgruppen des Nitrokörpers werden gänzlich beseitigt. Dass dieselben bei der analogen Reaction des α-Mononitroanthrachinons gerade so wie des α-Dinitroanthrachinons nur verändert werden und keine neue Dioxygruppirung erzeugt wird, erklärt sich leicht, da die letztere ja schon einmal vorhanden ist.

Frankfurt a./M., 3. Januar 1873.

---

5. Rud. Boettger und Theodor Petersen: Notiz über die Nitrirung des Anthrachinons.

(Eingegangen am 14. Januar).

Neuerdings haben wir Anthrachinon direkt mit Salpetersäure auch in das durch conc. Salpeter-Schwefelsäure leicht zu erhaltende α-Dinitroderivat übergeführt. Zu dem Zweck muss Anthrachinon oder α-Mononitroanthrachinon mit überschüssiger rother rauchender Salpetersäure von 1.52 spec. Gew. Stunden-lang im Sieden erhalten werden. Enthält das nach unserer Methode aus der salpetersauren Auflösung mit Wasser gefällte mononitrirte Produkt mehr wie Spuren des Dinitrokörpers, so färbt es sich beim Aussüssen mit kaltem Wasser schwach röthlich, eine Erscheinung, welche wir bei dem feinvertheilten α-Dinitroanthrachinon selbst regelmässig beobachteten.

Eine Salpetersäure von weniger als 1.44 spec. Gew. greift darin gelöstes Anthrachinon selbst bei längerem Kochen so gut wie gar nicht mehr an.

Frankfurt a./M., 13. Januar 1873.

---

[1]) Diese Berichte IV, 801.

6. J. Lorscheid: Ueber die Rothfärbung des Bleiweiss.

(Vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

Im Anschlusse an die interessante Abhandlung von A. Bannow und G. Kraemer über die Rothfärbung des Bleiweiss (diese Berichte V, Seite 545) erlaube ich mir mitzutheilen, dass ich bereits im Jahre 1865 im Auftrage eines hiesigen Bleiweissfabrikanten Untersuchungen über denselben Gegenstand angestellt habe und im Wesentlichen zu denselben Resultaten, wie sie in der genannten Abhandlung angegeben sind, gelangt bin.

Meine Untersuchungen ergaben, dass die roth färbende Substanz, die mir in grossen Quantitäten zu Gebote stand, nur aus Verbindungen des Bleis mit Sauerstoff bestand, unter welchen auch und zwar in geringer Menge Bleisuperoxyd sich befand. Fremde Metalle sind also an der Färbung nicht betheiligt.

Ferner stimme ich mit den oben genannten Herren darin überein, dass die Ursache der Rothfärbung in einem mangelhaften Prozesse zu suchen ist. Diese Ansicht kann ich noch durch die Mittheilung erweitern, dass es mir gelungen ist, die Ursache näher zu präcisiren. Dieselbe besteht nämlich im Mangel an Kohlensäure.

Das Verfahren, welches auf hiesiger Bleiweissfabrik angewandt wird, ist das sogenannte süddeutsche. In einer Kammer mit gewölbter Decke werden auf Holzgestellen, ähnlich wie in Trockenstuben, dünne Bleiplatten aufgehängt. Dämpfe von Essigsäure werden in einer kupfernen Retorte, die ausserhalb der Kammer liegt, erzeugt und durch ein Rohr in dieselbe geleitet; gleichzeitig strömt Kohlensäure, die durch Verbrennen von Coaks erhalten wird, in die Kammer. Das Verbrennen der Coaks geschieht in einem Kohlenbecken, das unter eine trichterförmig erweiterte Röhre geschoben wird, welche die Kohlensäure in die Kammer führt. Bei einer näheren Beobachtung des Prozesses zeigte es sich, dass häufig Essigsäuredämpfe durch letzteres Rohr, das die Kohlensäure in die Kammer einführen sollte, ausströmten, somit das Eindringen der Kohlensäure in dieselbe nicht möglich war. Der Coaksofen schloss nämlich nicht unmittelbar an den über ihm befindlichen Helm des Rohres an. Sobald eine passende Veränderung getroffen war, wurde der oben gerügte Uebelstand nicht mehr wahrgenommen, und die rothe Färbung verschwand. Setzte man die mit einer rothen Schicht versehenen Bleiplatten zum zweiten Male der Einwirkung der Essigdämpfe und der Kohlensäure aus, so verwandelte sich die rothe Substanz in Bleiweiss.

Wie die Herren Bannow und Kraemer mittheilen, erhielten sie in den Töpfen γ (Seite 552) roth gefärbtes Bleiweiss. Nach meinen Beobachtungen muss also die Ursache jener Erscheinung in einer zur Erzeugung von Kohlensäure nicht günstigen Gährung der

Lohe gesucht werden. Wegen Mangel an Kohlensäure kann das essigsaure Bleioxyd nicht in Bleiweiss übergeführt werden, die Oxydation schreitet bis zu einem bestimmten Punkte fort, ein Theil der Essigsäure verflüchtigt sich bei der hohen Temperatur in den Loogen, die auf 70° C. sich steigern kann, und es entstehen die rothen und gelbrothen Bleiverbindungen.

Auffallend war das Auftreten von Bleisuboxyd in den Schlammbottichen. Bei dem Schlemmen und Auswaschen des Bleiweiss nahm das Waschwasser eine dunkle Färbung an, und es setzte sich aus demselben bei ruhigem Stehen eine grauschwarze Masse ab, welche das weisse Fabrikat in einer dünnen Schicht überzog. Zuerst glaubte ich, dass das Waschwasser Schwefelwasserstoff enthielte und sich Schwefelblei bildete. Die Abwesenheit des Schwefels in dem grauschwarzen Absatze wurde jedoch constatirt und derselbe als Bleisuboxyd erkannt, dessen Bildung sich leicht erklärt. Es enthält nämlich das Bleiweiss, so wie es aus der Kammer herausgenommen wird, noch eine ziemliche Quantität metallisches Blei, ungefähr 20 pCt. der angewandten Menge. Zur Trennung desselben von dem Bleiweiss wird das Gemenge 24 Stunden in Wasser gesetzt und alsdann in eine kupferne, siebartig durchlöcherte Trommel gebracht, durch deren Rotation das Metall von dem Bleiweiss abgesondert wird. Nach meiner Ansicht bildet sich bei dieser Operation und dem später folgenden Schlemmen durch die Bewegung des Bleis in dem Wasser das grauschwarze Bleisuboxyd.

Münster, den 28. December 1872.

---

7. A. Emmerling: Ueber einige Derivate des Acetons.

(Eingegangen am 11. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.

Die „Bemerkungen über das Monochloraceton", welche L. Henry in diesen Berichten V, S. 965 macht, veranlassen mich, hier einige vorläufige Mittheilungen über das Monobromaceton zu machen, da die Untersuchungen, die mich schon seit längerer Zeit beschäftigen, ein ähnliches Ziel verfolgten, wie die Henry'schen, nämlich die Darstellung des Acetonalkohols resp. Bronztraubenalkohols. Diese Verbindung, deren Darstellung bisher noch den Versuchen trotzte, glaube ich jetzt unter den Händen zu haben, wenn mir auch deren Isolation, resp Trennung vom Wasser, die bedeutende Schwierigkeiten zu haben scheint, noch nicht gelang.

Die Darstellung des Monobromacetons hat keine Schwierigkeiten, wenn man Aceton mit dem 2—3fachen Volumen Schwefelkohlenstoff verdünnt und etwas weniger als die berechnete Menge

Brom unter Abkühlung langsam zutröpfelt. Nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs und Acetons bleibt das Monobromderivat als dickflüssige dunkle Masse zurück, deren weitere Reinigung für den beabsichtigten Zweck nicht nöthig war.

Um es in das Monoxyderivat umzuwandeln, wurde es unter Wasser mit überschüssigem gefällten Silberoxyd in Berührung gebracht. Eine Reaction trat sofort ein, wie man an der von selbst eintretenden Erwärmung der Mischung wahrnehmen konnte. Nach 2—3tägigem Stehenlassen im Dunkeln wurde der flüssige Theil abfiltrirt. Er enthielt einen leichtflüssigen Körper und das Silbersalz einer organischen Säure. Das Silber wurde durch vorsichtiges Fällen mit Salzsäure entfernt, das Filtrat destillirt. Es wurde als Destillat eine sauer reagirende wässrige Flüssigkeit von eigenthümlich alkoholartigem Geruch erhalten.

Es wurde theilweise über Bleioxyd, theilweise nach Neutralisation mit Baryt einer abermaligen Destillation unterworfen. In beiden Fällen ging mit den Wasserdämpfen eine flüchtige Verbindung über, die nunmehr neutral reagirte, während das Blei und Barytsalz der organischen Säure im Rückstand bleiben. Die Trennung der alkoholartigen Verbindung gelang mir bisher noch nicht; wie es scheint scheitert sie daran, dass wasserentziehende Mittel dieselbe zersetzen. Es war mir daher auch noch nicht möglich, deren Formel und physikalische Eigenschaften festzustellen. Indessen wird es durch die Bedingungen der Reaction und den Umstand, dass die fragliche Substanz in bedeutender Menge als Hauptproduct der Einwirkung erscheint, wahrscheinlich, dass dieselbe nichts anderes ist, als der gesuchte Acetonalkohol. Die Substanz ertheilt dem Wasser einen angenehm süsslichen Geschmack; sie zeichnet sich durch ein bedeutendes Reductionsvermögen aus, eine Eigenschaft, durch welche sie leicht von anderen Substanzen unterschieden werden kann, und auf die sich wahrscheinlich auch eine Methode ihrer quantitativen Bestimmung wird gründen lassen. Alkalische Kupferoxydlösung wurde unter günstigen Bedingungen schon in der Kälte, sofort bei gelindem Erwärmen zu schön rothem Kupferoxydul reducirt.

Diese Reaction hatte für mich noch ein besonderes Interesse, da meine Untersuchungen ursprünglich dahin gerichtet waren: etwaige Beziehungen zwischen den Kohlehydraten und den Oxyderivaten des Acetons zu ermitteln, die mir aus verschiedenen Gründen wahrscheinlich waren. Das erwähnte Verhalten der neuen Substanz gegen Kupferoxyd begrüsste ich als eine erste Thatsache, welche eine Bestätigung der von mir gehegten Vermuthung in Aussicht stellte.

Aus dem bei der Destillation zurückbleibenden Bleisalz konnte mit Schwefelwasserstoff eine Säure abgeschieden werden, die beim Verdampfen bei gelinder Temperatur, zuletzt über Schwefelsäure, als Syrup

zurückbleibt. Sie hat einen stark sauren, nachträglich bitteren Geschmack. Die Analyse der bei 100° längere Zeit getrockneten Substanz ergab Zahlen, die der Formel entsprechen

$$C_{12} O_9 H_{18} = C_{12} O_8 H_{16} + H_2 O.$$

Das Barytsalz bildet einen durchsichtigen nach dem Trocknen über Schwefelsäure glasharten Gummi. Es verliert beim Trocknen bei 100° Wasser und wird constant, wenn seine Zusammensetzung

$$C_{12} O_7 H_{18} Ba$$

(gef. 20.9 Ba berechnet 20.3).

Die freie Säure entsprach also einem Hydrat, das Barytsalz einem Anhydrid einer Verbindung von der kohlehydratähnlichen Zusammensetzung $C_{12} O_8 H_{16}$, die wahrscheinlich durch Condensation aus dem Aldehyd der Brenztraubensäure entsteht:

$$4 (C_3 O_2 H_4) = C_{12} O_8 H_{16}.$$

Die Fortsetzung meiner Untersuchungen wird lehren, ob diese Annahmen die richtigen sind, und behalte ich mir ein weiteres Studium der von mir erhaltenen Verbindungen vor.

Kiel, chem. Lab. des landw. Generalvereins, d. 10. Jan. 1873.

---

8. W. Morgan: Bemerkungen zu der Abhandlung von Unger über das Ultramarin.

(Eingegangen am 13. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.

Vor Kurzem theilte C. Unger in diesen Berichten seine Ansicht über die Zusammensetzung des Ultramarins mit. Unger sagt: „Die chemische Natur des Ultramarins ist trotz vielfacher Untersuchungen noch keineswegs aufgeklärt, und die Annahme, es enthalte Schwefelaluminium oder Schwefelnatrium oder ein polythionsaures Natron, wird sehr zweifelhaft, wenn man sieht, dass das Ultramarin vom schmelzenden chlorsauren Kali nicht zersetzt wird und selbst den Alkalien und den Nitraten in der Hitze eine gewisse Zeit widersteht. Ultramarin gibt zwar beim Glühen mit Natronkalk höchstens eine Spur Ammoniak, schmilzt man es aber mit geglühtem Phosphorsalz oder mit saurem schwefelsauren Alkali, so wird eine bedeutende Menge Stickgas frei.“ Unger fand in blauem Ultramarin 5.5 pCt. Stickstoff. Obgleich das Ultramarin vielfach seit den letzten 40 Jahren analysirt wurde, so ist doch bis jetzt von Niemand Stickstoff darin gefunden worden, und da sich in keiner der vielen Analysen ein Deficit von ca. 5 pCt. findet, wie es sein müsste, wenn im Ultramarin die von Unger angegebene Menge von Stickstoff vorhanden wäre, so habe ich die Angaben von Unger unter Leitung von Prof. Will durch folgende Versuche geprüft:

1) Blaues Ultramarin wurde vollständig ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Es wurden davon 3—4 Gr. mit etwa 12 Gr. reinem saurem schwefelsaurem Kali gemischt, und diese Mischung in ein an beiden Enden aufwärts gebogenes Verbrennungsrohr gebracht, das einerseits mit einer unter Quecksilber tauchenden Gasentbindungsröhre, andererseits mit einem Kohlensäureapparate in Verbindung stand. Nachdem die Luft möglichst vollständig durch trockne Kohlensäure verdrängt war, wurde die Verbindung mit dem Kohlensäureapparat durch einen Quetschhahn abgeschlossen und die die Mischung enthaltende Röhre allmälig bis zur Rothgluth erhitzt. Das sich entwickelnde Gas wurde nach Art der Stickstoffbestimmungen in einem theils Kalilauge, theils Quecksilber enthaltenden Cylinder aufgefangen. Es wurden im Ganzen etwa 2 bis 3 C.C. durch Kalilauge nicht absorbirbares Gas erhalten, das einen glimmenden Spahn entflammte und daher wohl Sauerstoff gemischt mit Luft gewesen sein mag.

2) Ganz in derselben Weise wurde der Versuch mit vorher geschmolzenem reinem Phosphorsalz ausgeführt und wurden dabei wiederum nur etwa 2—3 C.C. durch Kalilauge nicht absorbirbares Gas erhalten, das sich wie Luft verhielt.

3) Es wurden 2—3 Gr. Ultramarin mit Natronkalk gemischt, und die sich beim Erhitzen entwickelnden Produkte in einem Will-Varrentrapp'schen Apparate in Salzsäure aufgefangen. Nach Beendigung des Versuches wurde die Salzsäure auf Ammoniak geprüft. Beim Versetzen mit Platinchlorid und Alkohol entstand nicht der geringste Niederschlag, nur mittelst des „Nessler'schen Reagens" konnte eine Spur von Ammoniak nachgewiesen werden.

Diese Versuche wurden mit demselben Resultat wiederholt. Es zeigte sich auch, dass der verwendete Natronkalk beim Erhitzen für sich ebenfalls Spuren von Ammoniak entwickelte.

Diese Resultate sprechen für sich selbst; sie zeigen, dass im Ultramarin kein Stickstoff enthalten ist, und dass die von Unger aufgestellte Formel $Al\,Si\,S_2\,N_2\,O_3$ falsch ist.

Giessen, im Januar 1873.

---

9. A. Brüning: Darstellung des Fuchsins.

(Eingegangen am 13. Januar.)

Ich beehre mich, der Gesellschaft eine Thatsache mitzutheilen, welche nicht ohne Interesse sein dürfte.

Seit längerer Zeit mit Versuchen beschäftigt, bei der Darstellung des Fuchsins die Anwendung der Arsensäure zu vermeiden, ist es uns im Laufe des verflossenen Jahres gelungen, eine Methode auszubilden,

welche im Wesentlichen auf der Einwirkung des Nitrobenzols (-toluols) auf Anilin (Toluidin) beruhend, uns gestattet Arsensäure gänzlich zu vermeiden. Ich brauche kaum zu erwähnen, dass das auf die neue Weise dargestellte Fuchsin in jeder Beziehung dem mit Arsensäure erhaltenen gegenüber sich als konkurrenzfähig erweist. Seit October vorigen Jahres stellen wir Fuchsin ausschliesslich nach der neuen Methode dar.

---

10. Hugo Schiff: Geschwefelte Gerbsäure aus Phloroglucin.

(Verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die früher gelungene Ueberführung des Pyrogallols in Sulfogallolsäure und dieser letzteren in Sulfotanninsäure veranlasste mich, ähnliche Umwandlungen bei dem mit dem Pyrogallol isomeren Phloroglucin zu zu versuchen.

Entwässertes Phloroglucin kann durch Einwirkung der theoretischen Menge von reiner Disulfurylsäure, ebenso wie Pyrogallol, direct in eine krystallinische Sulfosäure übergeführt werden. Dieselbe bildet sehr lösliche Salze mit den Alkalien und Erdalkalien, färbt sich mit Barytwasser und Eisenchlorid tief violett und verhält sich ganz wie die Sulfogallolsäure. Das Kalisalz krystallisirt aus der Lösung in verdünntem Weingeist in langen platten Nadeln. Ich habe die Säure selbst nicht analysirt, aber es ergiebt sich aus dem Verhalten zu Phosphoroxychlorid, dass die Sulfophloroglucinsäure mit der Sulfogallolsäure $C^6 H^2 \left\{ \begin{matrix} (OH)^3 \\ SO^3 H \end{matrix} \right.$ isomer ist.

Die Einwirkung des Phosphoroxychlorids verläuft in gleicher Weise wie bei der Sulfogallolsäure. Unter Entwicklung von Salzsäure und Absatz von Metaphosphorsäure bildet sich ein amorphes etwas gefärbtes Anhydrid, welches man durch Erwärmen im Oelbade und dann durch Waschen mit wasserfreiem Aether von überschüssigem Oxychlorid befreit. Der Rückstand wird zuerst mit Eiswasser, dann noch zweimal mit Wasser gewaschen und endlich mit einer vierten Wassermenge einige Stunden bei 50—60° digerirt. Der grösste Theil löst sich mit gelber Farbe, und es bleibt eine geringe Menge eines gelben pulverigen Rückstands.

Die Lösung verhält sich gegen Eiweiss und Lejm, Alkaloide, Säuren und Salze, Jodstärke etc. vollkommen wie Gerbsäure und hat auch den adstringirenden Geschmack derselben. Die Sulfogerbsäure wird durch Salzsäure aus der Lösung ausgefällt. Nach mehreren Wiederauflösungen und Fällungen wird die Sulfogerbsäure bei fraktionirter Fällung in den ersten Portionen rein erhalten und giebt bei der Analyse die der Formel $C^{12} H^{10} S^2 O^{11} = 2C^6 H^6 SO - H^2 O$

entsprechende Zusammensetzung. Sie bildet ein gelbes sehr lösliches Pulver, welches beim Kochen mit verdünnten Säuren unter Wasseraufnahme in Sulfophloroglucinsäure zerfällt, welche letztere keinerlei Gerbsäure-Reaktionen besitzt.

Die bei der fraktionirten Fällung durch Salzsäure zuletzt ausgefällten Antheile zeigen einen bis zu 40.5 pCt. ansteigenden Kohlenstoffgehalt, während der Schwefelgehalt in gleichem Maasse abnimmt. Die bei der Reinigung des Phloroglucins zuletzt krystallisirenden Portionen, welche ich mit überschüssiger Disulfurylsäure und dann mit Phosphoroxychlorid behandelte, gaben mir diese kohlenstoffreichere und schwefelärmere Substanz in etwas grösserer Menge, welche auch nach mehrmaliger Ausfällung mit Salzsäure die Zusammensetzung kaum änderte. Die mittlere Zusammensetzung nämlich:

46.8 pCt. C, 3.15 pCt. H und 10.6 pCt. S

deutet auf ein Derivat des bereits von Hlasiwetz durch Erwärmen mit conc. Jodwasserstoffsäure erhaltenen Anhydrids des Phloroglucins:

$$\underset{\text{Phloroglucin.}}{2C^6H^6O^3} - H^2O = \underset{\text{Phloroglucid.}}{C^{12}H^{10}O^5},$$

welches in diesem Falle, bei Einwirkung von überschüssiger Schwefelsäure entstehend, von dieser sogleich in Sulfosäure und letztere durch das Oxychlorid in ein Anhydrid umgewandelt wird.

$$2C^{12}H^9(SO^3H)O^5 - H^2O = C^{24}H^{18}S^2O^{15}$$

Diese Formel verlangt:

47.2 pCt. C, 3 pCt. H und 10.5 pCt. S.

Auch diese Verbindung giebt die charakteristischen Gerbstoffreaktionen, entfärbt aber die Jodstärke nicht; sonst verhält sie sich ganz wie die Gerbsäure aus Phoroglucin.

Der oben erwähnte, bei dem Auflösen der rohen Sulfophloroglucingerbsäure bleibende, gelbe pulverige unlösliche Rückstand, ergab bei der Analyse von zwei Portionen verschiedener Darstellung:

I. 38.9 pCt. C, 2.9 pCt. H und 16.2 pCt. S.
II. 39.6 pCt. C, 2.4 pCt. H.

Es nähert sich dies einigermaassen der Zusammensetzung eines Anhydrids dieser Gerbsäure:

$$C^{12}H^{10}S^2O^{11} - H^2O = C^{12}H^8S^2O^{10}.$$

Letztere Formel verlangt

38.3 pCt. C, 2.2 pCt. H und 18 pCt. S.

Die Analysen sind keinenfalls beweisend, aber zu Gunsten meiner Ansicht kann ich anführen, dass das gelbe Pulver sich nach zweitägigem Kochen mit Wasser grösstentheils löst und dann durch Salzsäure Sulfophloroglucingerbsäure ausgefällt wird. Es bleibt ein geringer

kohlenstoffreicherer Rückstand ungelöst. — Die gelbe unlösliche Verbindung könnte obiger Formel nach als eine der Sulfophloroglucingerbsäure entsprechende Rufigallussäure betrachtet werden. Sie zeigt indessen mit Schwefelsäure oder mit Kalilauge keine Reactionen, welche denjenigen der Rufigallussäure ähnlich wären.

Florenz, *Istituto superiore.*

---

11. Carl Hell: Ueber Versuche zur Darstellung der Methyläthylessigsäure und die Synthese eines Korksäureäthylesters.

(Eingegangen am 14. Januar.)

In der Abhandlung von Prof. Erlenmeyer und mir über Valeriansäuren verschiedenen Ursprungs haben wir die Vermuthung ausgesprochen, dass die active Valeriansäure Methyläthylessigsäure sein könne. Da uns das nöthige Material fehlte, um durch das Studium der Zersetzungsprodukte der activen Valeriansäure den stricten Beweis zu liefern, dass sie Methyläthylessigsäure sei, so hatten wir uns vorgenommen, die Synthese dieser letzteren Säure zu versuchen. Wir hielten es für möglich, dieselbe zu bewerkstelligen, indem wir das Halogen in einer α-Halogenproprionsäure durch Aethyl, oder in einer Halogenbuttersäure von der Constitution

$$CH_3 - - CH_2 - - CHX - - COOH$$

durch Methyl substituirten.

Ich habe mich nun schon seit längerer Zeit mit Versuchen beschäftigt, die letzterwähnte Synthese zur Ausführung zu bringen.

Ich benutzte als Ausgangspunkt die Monobrombuttersäure, welche man erhält, wenn man reine bei 161° — 164° siedende Gährungsbuttersäure und Brom zu gleichen Molekulargewichten im geschmolzenen Rohr bei 130° — 140° erhitzt[1]).

Ich führte zunächst die so gewonnene Säure in ihren Aethylester über, indem ich sie in dem mehrfachen Volumen Alkohol löste und in die Lösung Chlorwasserstoffgas einleitete. Nach häufig wiederholtem Destilliren des gewaschenen und getrockneten Produkts erhielt ich den

---

[1]) Schon Gorup-Besanez und Klincksieck Ann. Ch. Ph. 118, 248, R Schneider daselbst 120, 279, Friedel und Machuca daselbst 120, 280 haben dieses Verfahren angegeben; dass die Substitution des Wasserstoffs durch Brom schon bei der Temperatur des Wasserbades vor sich gehen soll, wie Naumann Ann. Ch. Ph. 119, 115 angiebt, habe ich eben so wenig wie Markownikoff ibid. 153, 243 bestätigen können. Nach 6stündigem Erhitzen im Wasserbade zeigte sich in dem Rohre nicht der geringste Druck.

Monobrombuttersaureäthylester
als eine wasserhelle Flüssigkeit, die unter 748^{mm} Druck bei 171°—172° (uncorr.) siedete. Diese Beobachtung weicht von der von Gorup-Besanez und Klinckseieck (175°—185°), Schneider (185°) und Cahours[1]) (175°—178°) nicht unerheblich ab. Ich habe mich deshalb durch öfters wiederholte Versuche überzeugt, dass der Siedepunkt von reinem Brombuttersäureester, bei dessen Analysen ich gut stimmende Resultate erhalten hatte, in der That bei der von mir angegebenen Temperatur liegt.

Um die Substitution des Broms durch Methyl zu bewerkstelligen, wurden gleiche Molekulargewichte Ester und Methyljodür mit der nöthigen Menge fein vertheilten Silbers in ein Rohr eingeschlossen und bei etwa 120° erhitzt.

Schon nach einigen Stunden hatte sich Halogensilber in beträchtlicher Menge gebildet. Beim Aufschmelzen der Spitze des Rohrs entwichen Ströme eines brennbaren Gases, welches nicht näher untersucht wurde, aber unzweifelhaft aus Dimethyl bestand. Der Rückstand in dem Rohr wurde hierauf mit Aether extrahirt und nach dem Verdunsten des Aethers der fractionirten Destillation unterworfen. Der Siedepunkt stieg sehr rasch über 200°, und bei 230—240° ging die grösste Menge des gebildeten Produkts über. Die Antheile der Fractionen unterhalb 200° und namentlich bei dem Siedepunkte des Valeriansäureester waren so unbedeutend, dass man schon ohne nähere Untersuchung überzeugt sein konnte, dass die Reaction nicht in dem gewünschten Sinne verlaufen war.

Ich glaubte nun bessere Erfolge mit dem Jodbuttersäureester zu erzielen, und habe deshalb diesen bis jetzt noch nicht bekannten Körper dargestellt.

Die Ueberführung des Brombuttersäureesters in die entsprechende Jodverbindung gelingt leicht nach der Methode, welche Perkin und Duppa bei der Darstellung der Jodessigsäure aus Chloressigsäure angewendet hatten, durch Erhitzen des im mehrfachen Volumen Alkohol gelösten Brombuttersäureesters mit feingepulvertem Jodkalium. Die Flüssigkeit färbt sich bald, namentlich, wenn sie dem Lichte ausgesetzt ist, braun, und nach 3 Stunden fortgesetzten Kochens am aufsteigenden Kühler ist in der Regel die Umwandlung vollendet. Nach dem Abdestilliren des Alkohols trennt man den gebildeten Jodbuttersäureester durch Wasser von dem ausgeschiedenen Bromkalium, trocknet ihn mit Chlorcalcium und reinigt ihn durch Destillation.

Der Siedepunkt steigt sehr rasch bis 190°, und bei 192° ist alles überdestillirt. Der Siedepunkt des

---

[1]) Gm. Hdb. Suppl. 837.

Jodbuttersäureäthylesters

liegt demnach bei 190—192°. Ein kleiner Theil wird bei der Destillation zersetzt, und das Destillat ist von ausgeschiedenem Jod braun gefärbt. Durch Schütteln mit Quecksilber kann dasselbe von Jod befreit werden. Es stellt dann eine schwere, stark lichtbrechende, nur schwach gelb gefärbte Flüssigkeit dar, welche jedoch stets etwas Jodquecksilber aufgelöst erhält, weshalb auf eine Analyse verzichtet werden musste.

Mit Methyljodür und Silber in eine Röhre eingeschlossen, wurde die Erhitzung diesmal im Wasserbade vorgenommen. Auch bei dieser Temperatur hatte sich reichlich Jodsilber gebildet, aber beim Oeffnen des Rohrs war nicht der geringste Druck zu bemerken, es konnte jedoch eine grosse Menge unverändertes Methyljodür wieder abdestillirt werden.

Das Silber hatte also bei dieser Temperatur so gut wie gar nicht auf das Methyljodür eingewirkt, dagegen war der Jodbuttersäureester vollständig zersetzt worden. Denn nach dem Extrahiren mit Aether und Abdestilliren desselben war in dem zurückbleibenden Produkte keine Spur von Jod mehr nachzuweisen. Der Siedepunkt stieg wieder sehr rasch auf 230°, und bis 240° war die ganze Masse überdestillirt.

Wie aus diesem Versuche hervorgeht, findet die Herausnahme des Jods aus dem Jodbuttersäureester bei einer viel niedrigeren Temperatur statt, als aus dem Methyljodür, und wie ich glaube annehmen zu dürfen, ist dasselbe auch bei dem Brombuttersäureester nur in weniger schroffer Weise der Fall. Es bleibt jetzt nur noch die Einwirkung des Silbers auf Methyljodür und Chlorbuttersäureester resp. Methylbromür und die verschiedenen Halogenbuttersäureester zu untersuchen; vielleicht, dass bei diesen Combinationen die Bindung der Halogenatome bei weniger entfernten Temperaturgraden von Statten geht und so die Synthese der isomeren Valeriansäure gelingt! Ich behalte mir jedenfalls vor, in dieser Richtung meine Versuche weiter zu führen.

Dafür, dass sich keine nachweisbare Menge von Valeriansäure gebildet, habe ich noch folgenden Beweis. Alle bei der Einwirkung des Silbers sowohl auf Brom- und Jodbuttersäureester und Methyljodür erhaltenen und bei 110—150° siedenden Produkte wurden sorgfältig gesammelt. In dieser Fraction, deren Menge freilich nicht ganz ein Gramm betrug, musste jedenfalls aller Valeriansäureester, wenn er sich gebildet hatte, enthalten sein. Sie wurde mit alkoholischem Kali verseift, nach dem Abdampfen zur Trockene das gebildete Salz mit Schwefelsäure übersättigt und destillirt. Aus dem sauren Destillate wurden durch fractionirte Sättigung mit kohlensaurem Silber 4 Silbersalze dargestellt.

Dieselben geben beim Glühen folgende Resultate:

I.	Krystallisation	lieferte	54,85	pCt.	Ag
II.	-	-	55,44	-	-
III.	-	-	55, :	-	-
IV.	-	-	55,65	-	-

Reines buttersaures Silber enthielt 55,38 pCt Ag.

Wie aus diesen Bestimmungen hervorgeht, hat sich keine Valeriansäure gebildet, denn wenn dieselbe in einigermassen erheblicher Menge vorhanden gewesen wäre, so müsste sie in der ersten Krystallisation zum Vorschein gekommen sein[1]).

Der bei 230—240° überdestillirte Hauptantheil der verschiedenen Reactionsprodukte wurde einer häufig wiederholten Destillation unterworfen, und es gelang so daraus eine bei 233—235° constant siedende Portion zu erhalten, welche sich bei der Analyse als reiner

Korksäureäthylester

auswies.

Derselbe ist eine wasserhelle ölige Flüssigkeit von schwach ätherischem Geruch, leichter als Wasser (bei 15° ist sein spec. Gewicht 0,991), mit demselben nicht mischbar, dagegen leicht in Alkohol und Aether löslich. Ein Versuch, denselben mit weingeistigem Kali zu verseifen, gelang nicht besonders. Es wurde zwar aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff ein krystallisirter Körper abgeschieden, welcher bei höherer Temperatur schmilzt; derselbe war aber von einem schmierigen Körper begleitet und wurde in so geringer Menge erhalten, dass die Reindarstellung und genaue Feststellung seiner Eigenschaften vor der Hand nicht möglich war.

Ich kann deshalb noch nicht entscheiden, ob die auf diese Weise synthetisch gebildete Korksäure mit der bei der Oxydation der Fette oder des Korks durch Salpetersäure erhaltenen identisch oder nur isomer ist. Dies ist um so weniger möglich, als die bis jetzt vorhandenen Angaben über Korksäure und ihre Verbindungen sehr schwankend sind, und Arppe, der, wie es scheint, dieselbe am reinsten erhalten hatte, keine Mittheilungen über ihren Aethylester gemacht hat.

Ich habe mich deshalb entschlossen, in Gemeinschaft mit Herrn Michler im hiesigen Laboratorium durch Oxydation von Palmfett mit Salpetersäure eine grössere Menge reiner Korksäure und deren Aethylester darzustellen, um so ein vergleichendes Studium mit den synthetisch erhaltenen Produkten vornehmen zu können. Wir werden dabei auch zu gleicher Zeit das chemische Verhalten dieser interessan-

---

[1]) Das Auftreten von Buttersäure darf durchaus nicht überraschen, denn wie schon erwähnt, zersetzt sich der Jodbuttersäureester theilweise bei der Destillation, indem unter Bildung kohlenstoffreicher Produkte wahrscheinlich zuerst Jodwasserstoff austritt, der dann unter Abscheidung von Jod einen andern Theil des Jodbuttersäureesters zu Buttersäureester reducirt.

ten Säure einer eingehenden Untersuchung unterziehen, und hoffen, darüber in Bälde der chemischen Gesellschaft weitere Mittheilungen machen zu können.

Stuttgart, I. chem. Laboratorium, im Monat December.

---

12. Ladenburg: Die Pentachlorbenzole.

(Eingegangen am 18. Januar.)

Einer kürzlich von mir veröffentlichten Notiz über diesen Gegenstand habe ich heute noch Folgendes nachzutragen: Durch die Güte der Herren A. W. Hofmann und Limpricht sind mir zwei Präparate zugekommen, welche beide von Herrn Otto dargestellt und von seiner Hand als Pentachlorbenzol etiquettirt waren. Das letztere befand sich in der Greifswalder Sammlung und wog etwa 0,5 Gr.; das andere war zum Zweck einer Dampfdichtebestimmung an Hrn. Hofmann gesandt worden; es waren gegen 2 Gr. Der Schmelzpunkt des Greifswalder Präparats war 224—225°, der des andern 219—223°. Zwei Chlorbestimmungen dieser Substanz ergaben 74.39 pCt. und 74.06 pCt. Cl. Danach kann kein Zweifel sein, dass beide Präparate fast reines Hexachlorbenzol sind, das bei 225° schmilzt und 74.74 pCt. Cl. verlangt. Durch den folgenden Versuch habe ich nachgewiesen, dass das erstere keine Spur einer bei 198° schmelzenden Verbindung enthält. Ich behandelte etwa 1 Gr. desselben mit ungenügenden Mengen von kochendem Alkohol. Aus der Lösung wurden die beim Erkalten anschiessenden Krystalle A_1 entfernt, der bleibende Alkohol verdunstet, der Spuren von Krystallen A_2 hinterliess. Der in Alkohol ungelöste Rückstand wurde aus heissem Benzol krystallisirt, wobei auch wieder die sofort entstandenen Krystalle A_3 von den in Lösung bleibenden A_4 getrennt wurden. Mit allen vier Portionen wurden Schmelzpunktsbestimmungen ausgeführt, welche folgende Zahlen lieferten:

A_1: 222—224° A_2: 210—222° A_3 218—221° A_4: 224—225°

Hierdurch scheint mir die Unrichtigkeit der Otto'schen Angaben dargethan zu sein, und es bleiben demnach für die Existenz eines zweiten Pentachlorbenzols nur Jungfleisch's Arbeiten übrig. Auch Hrn. Jungfleisch habe ich um ein Präparat gebeten, bis jetzt aber keines erhalten, trotzdem habe ich die Hoffnung darauf noch nicht aufgegeben.

Uebrigens hält Jungfleisch, wie aus einer Notiz im *Bulletin de la Soc. chimique* (T. XVIII, 531) zu ersehen, seine früheren Angaben in Bezug auf diese Verbindung aufrecht, er verspricht sogar in einer spätern Mittheilung Derivate derselben zu beschreiben. Einstweilen giebt er keine neuen Resultate an. Dagegen findet er geeignet,

meine Notiz einer Kritik zu unterwerfen, deren Berechtigung ich nicht anerkennen kann, da er mich Dinge sagen lässt, die ich nicht sagte [1]), aus meinen Worten Folgerungen zieht, welche damit nicht im Zusammenhang stehen [2]) und mich eines Irrthums zeiht, den ich nicht begangen habe [3]).

Ich glaube auch heute noch den Standpunkt meiner ersten Notiz aufrecht erhalten zu sollen, den nämlich, dass die bisher bekannten Thatsachen nicht ausreichen, um alle Gründe gegen die Existenz dieses zweiten Pentachlorbenzols zu beseitigen.

Correspondenzen.

13. A. Henninger, aus Paris im Januar 1873.

In der Academie-Sitzung vom 23. December legten die HH. P. Schützenberger und E. Jungfleich ihre Arbeiten über die Einwirkung von Jod auf Toluol bei hoher Temperatur, und über die gegenseitige Umwandlung der inactiven nicht zerlegbaren und der inactiven zerlegbaren Weinsäure (Traubensäure) vor. Ich habe der ersteren, sowie der zweiten Untersuchung schon früher Erwähnung gethan und entnehme nur Folgendes aus der Abhandlung des Hrn. Jungfleisch.

Wird rechtsdrehende Weinsäure mit etwas Wasser lange genug auf 175° erhitzt, so verschwindet dieselbe vollständig, und die Flüssigkeit enthält weder rechts- noch linksdrehende freie Säure; dagegen findet man Traubensäure und inactive Weinsäure und zwar in einem Verhältnisse, das bei der angegebenen Temperatur und bei einer bestimmten Wassermenge constant ist. Bei niedrigerer Temperatur (160°) herrscht die inactive Säure vor, nimmt jedoch mit steigender Temperatur rasch ab, und bei 175° enthält das Produkt einen Ueber-

---

[1]) Ich habe geschrieben: „Daraus schliessen zu wollen, dass das andre Pentachlorbenzol nicht existirt, wäre voreilig. Jungfleisch sagt: „*et il en conclut que celui-ci n'existe pas.*

[2]) Ich theilte mit, dass ich feuchtes Chlor statt trocknen angewendet habe, weil das andere Verfahren „mühsam und zeitraubend" gewesen wäre, womit ich ausdrücken wollte, dass es umständlicher sei, die Luft denn das Wasser durch Chlor zu verdrängen. Jungfleisch meint aus meinen Worten schliessen zu sollen, „*que les réactions s'opèrent différemment avec le gaz humide et avec le gaz desséché.*"

[3]) Ich behauptete, Otto's und Jungfleisch's Angaben über diese Verbindung seien „nicht ganz übereinstimmend". (Otto gibt den Schmelzpunkt zu 198° constant an, während nach Jungfleisch die Substanz je nach der Bestimmungsart bald bei 175°, bald bei 198° schmilzt.) Jungfleisch sagt nun: „*il a echappé à mon contradicteur que le désacord n'était pas rélatif au corps dont l'existence est contestée.*

schuss von Traubensäure. Die Menge gebildeter inactiver Weinsäure nimmt mit der angewandten Wassermenge zu. Es ist nicht vortheilhaft, höher zu erhitzen, da sich dabei Condensationsprodukte bilden. Es besteht daher zwischen inactiver Weinsäure und Traubensäure ein von der Temperatur und der angewandten Wassermenge abhängendes Gleichgewicht und die Angaben, welche sich in einer meiner früheren Correspondenzen (diese Ber. V. S. 985) befinden, sind hiernach zu berichtigen.

Academie, Sitzung vom 30. December.

Nach den Beobachtungen der HH. L. Troost und P. Hautefeuille greift das Chlorbor bei heller Rothgluth glasirtes, sowie nicht glasirtes Porzellan, Kieselsäure, Thonerde, Zirkonerde und Titansäure an, und zwar bildet sich das Chlorid des Metalls und Borsäure, welche in den meisten Fällen sich mit dem Metalloxyd zu Borat verbindet. Chlorsilicium wirkt unter denselben Umständen nicht auf Thonerdesilicat, Porzellanglasur und Titansäure ein, dagegen verwandelt es Thonerde und Zirkonerde in die Chloride unter gleichzeitiger Bildung von Thonerdesilicat oder Zirkonerdesilicat.

Hr. P. Pichard führt zur Bestimmung des Mangans in Eisen ersteres mittelst Bleisuperoxyd in Uebermangansäure über und ermittelt dieselbe durch ein colorimetrisches Verfahren.

Hr. A. Houzeau gründet eine volumetrische Bestimmung kleiner Mengen Arsenik und Antimon auf die Thatsache, dass Arsenikwasserstoff und Antimonwasserstoff aus Silbernitrat Silber niederschlagen, dass das Arsenik dabei zu arseniger Säure oxydirt wird, das Antimon sich dagegen metallisch abscheidet. Er bedient sich einer titrirten Silberlösung und bestimmt deren Gehalt nach Einleiten des Gases, in der entsilberten Flüssigkeit titrirt er die arsenige Säure mit Kaliumhypermanganat und hat somit alle Factoren zur Berechnung der vorhandenen Antimonmenge.

Hr. Lorin hat in käuflichem Methylalkohol die Gegenwart von Methylamin dargethan.

Hr. L. Possoz hat beobachtet, dass die verschiedenen alkalischen Kupferlösungen (wie sie zur Bestimmung des Traubenzuckers angewendet werden) beim Behandeln mit Kohlensäure oder saurem Kaliumcarbonat, theilweise das Kupfer als Carbonat niederfallen lassen, und dass die so erhaltene Lösung bei 60—95° durch Traubenzucker oder Invertzucker, dagegen durchaus nicht durch Rohrzucker, reducirt wird.

Hr. J. Chankard beschreibt die Spectra, welche das Chlorophyll unter verschiedenen Umständen zeigt.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 3. Januar.

Hr. E. Grimaux hat die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustande auf sein Bichlornaphthydrenglycol studirt. Destillirt

man dasselbe mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, so geht mit den Wasserdämpfen bei 36° schmelzendes α-Naphtol über:

$$C_{10}H_8Cl_2(OH)_2 + H_2 = C_{10}H_7OH + 2HCl + H_2O.$$

Erhitzt man dasselbe mit Wasser während 20 Stunden auf 170°, so bildet sich Salzsäure und eine krystallisirende, leicht veränderliche Substanz, die an der Luft, besonders schnell bei Gegenwart von Alkalien, sich oxydirt, sich röthet und sodann einen braunrothen Körper absetzt. Reductionsmittel (Traubenzucker und Kali, schweflige Säure etc.) entfärben die rothe Lösung.

Der farblose Körper ist wahrscheinlich Hydronaphtochinon

$$C_{10}H_6(OH)_2,$$

welches sich nach folgender Gleichung gebildet:

$$C_{10}H_8Cl_2(OH)_2 = C_{10}H_6(OH)_2 + 2HCl.$$

Hr. Grimaux setzt diese Untersuchungen fort.

Die HH. Friedel und Silva haben das Studium des Pinakons

$$C_6H_{14}O_2 = \begin{matrix} CH_3 & & H_3C \\ | & & | \\ C.OH & \cdots & HO.C \\ | & & | \\ CH_3 & & H_3C \end{matrix}$$

wieder aufgenommen.

Sie haben zunächst versucht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid das Bichlorid zu bereiten, dabei aber zwei ungesättigte Körper $C_6H_{11}Cl$ und $C_6H_{10}Cl_2$ erhalten; das normale Chlorid hatte daher Salzsäure verloren und das Phosphorchlorid substituirend gewirkt. Die Verbindung $C_6H_{11}Cl$ fixirt zwei Atome Brom und giebt das flüssige $C_6H_{11}ClBr_2$; das dem anderen Chlorid entsprechende Bibromid $C_6H_{10}Cl_2Br_2$ krystallisirt.

Behandelt man Pinakon mit Phosphoroxychlorid, so entsteht das Chlorid $C_6H_{12}Cl_2$, welches krystallisirt, bei 160° schmilzt und mit einem von Schorlemmer aus Diisopropyl erhaltenen Chlorid identisch zu sein scheint.

Neben diesem Chlorid bildet sich eine gewisse Menge Pinakolin

$$C_6H_{12}O.$$

Die HH. Friedel und Silva haben ferner aus Pinakolin durch Behandeln mit Wasserstoff einen tertiären Alkohol

$$C_6H_{14}O = \begin{matrix} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ CH & \cdots & OH.C \\ | & & | \\ CH_3 & & CH_3, \end{matrix}$$

der eine bei 141° siedende Flüssigkeit darstellt, und eine krystallinische Substanz $C_{12}H_{26}O_2 = 2C_6H_{13}O + H_2$ erhalten. Letztere kann man als octomethylirtes normales Butylglycol betrachten:

$C(CH_3)_2OH - C(CH_3)_2 - C(CH_3)_2 - C(CH_3)_2OH$.

Hr. R. D. Silva hat die Chlorsubstitutionsprodukte des Diisopropyls genauer untersucht. Nach Schorlemmer entsteht beim Behandeln des Kohlenwasserstoffs mit Chlor das Chlorid $C_6H_{13}Cl$, während bei gleichzeitiger Gegenwart von Jod sich nur $C_6H_{12}Cl_2$ bildet. Hr. Silva hat auch im letzteren Falle die beiden von Schorlemmer beschriebenen Chloride erhalten; bei Abwesenheit von Jod bildet sich neben $C_6H_{13}Cl$ ein flüchtiges Bichlorid $C_6H_{12}Cl_2$, welches bei 160° siedet und von dem in Gegenwart von Jod entstehenden verschieden ist.

Lässt man bei gelinder Temperatur und im Sonnenlichte Brom auf Diisopropyl einwirken, so erhält man kein Monobromid, sondern nur ein sehr schön krystallisirendes Bibromderivat $C_6H_{12}Br_2$.

Die Versammlung schreitet darauf mittelst Stimmzettel zu der Wahl des Vorstandes für 1873.

Präsident:	Hr. Lamy,
Vice-Präsidenten:	- Berthelot, - de Clermont,
Secretaire:	- Bouis, - Willm,
Vice-Secretaire:	- Salet, - Terreil,
Schatzmeister:	- Caventou,
Bibliothekar:	- Jungfleisch,
Ausschuss-Mitglieder:	- Schützenberger, - Lauth, - Grimaux, - Aimé Girard, - Riban, - A. Henninger.

Academie, Sitzung vom 6. Januar.

Hr. Boussingault führt Versuche an, welche beweisen, dass der Stickstoff nicht an der Nitrification der Ackererde Theil nimmt, wenigstens wenn dieselbe in einer abgeschlossenen Luftmenge vor sich geht. Nach elfjährigem Aufbewahren von feuchter Ackererde in verschlossenen Apparaten enthielt die Luft dieselbe Menge Stickstoff, dagegen hatte sich der Sauerstoff vermindert, und waren ziemlich bedeutende Mengen Salpetersäure gebildet worden.

Hr. A. Gautier legt seine Arbeit über die neue Phosphorverbindung P_4HO vor; ich habe derselben schon erwähnt.

14. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

542. P. H. H. Nickson, Newton-on-the-Hill, Engl. „Feuerfestes Material."

Datirt 20. Februar 1872.

Die Verwendung von Glimmerscheiben wird für Zwecke vorgeschlagen, wo es sich um Schutz gegen Feuerschaden handelt. Patentinhaber meint insbesondere, dass dieses Material sich als Futter für feuersichere Kassen eigne

547. S. W. Rich, London. „Behandlung alaunhaltigen Thonschiefers."

Datirt 20. Februar 1872.

Alaunhaltiger Schiefer wird geröstet, in noch heissem Zustande mit blossem Wasser, und nachher mit Schwefel- oder Salzsäure enthaltendem Wasser ausgelaugt. Die beiden Auszüge werden vereinigt und durch Schichten von calcinirter Magnesia, Aetzkalk, kohlensaurer Magnesia oder kohlensaurem Kalke filtrirt, um die in den Schieferauszügen enthaltenen Chloride und Sulfate von Eisen und Thonerde zu zersetzen. Statt die Laugen so zu filtriren, mag man sie auch mit Lösungen von Kochsalz, von Chlormagnesium oder von Chlorcalcium vermengen, die vermischten Flüssigkeiten eindampfen, den Rückstand calciniren und die verschiedenen Salze desselben durch wiederholte Krystallisation von einander scheiden.

554. J. Henderson, Glasgow. „Reinigung von Roheisen."

Datirt 21. Februar 1872.

Das geschmolzene Roheisen wird auf ein fein gepulvertes Gemenge von Flussspath oder andern Fluoriden und Kieselsäure oder kieselsauren Verbindungen fliessen gelassen. Durch die eintretende Reaction werden Silicium, Schwefel, Phosphor, und, wenn gewünscht, auch überflüssige Kohle theils in Dampfform, theils als Schlacke fortgeschafft. Dies ist das Wesentliche der Patentbeschreibung, die noch einige untergeordnete Details als neu angiebt.

555. W. H. und E. Cory, London. „Künstliches Feuermaterial."

Datirt 21. Februar 1872.

Kohlenabfälle, Kohlenstaub und dergl. werden mit einem plastischen Cemente verarbeitet, dem etwas Mennige oder Wasserglas zugesetzt worden ist. Auf etwa 85 bis 95 Theile Kohle werden 15, resp. 5 Theile Bindemittel empfohlen. Die wohl durcheinander gerührten Materialien werden zu Ziegeln oder Blöcken gepresst.

556. W. Dingley, Rowley, Engl. „Reinigung von Roheisen."

Datirt 21. Februar 1872.

Die Raffination wird während des Frischens ausgeführt. Wenn das Metall in vollem Flusse ist, wird auf die Oberfläche desselben schwefelsaures Natron gebracht — etwa 3 Unzen auf je 1 Centner Metall — und dann das Puddeln in der üblichen Weise vollendet. So behandeltes Eisen soll frei von Schwefel und Phosphor sein.

561. F. A. Gatty, Accrington, Engl. „Kattundruck."

Datirt 21. Februar 1872.

Die Zeuge werden mit Farben bedruckt, die vorher mit einer wasserdichten Composition angeführt worden sind. Werden so zubereitete Stoffe nun mit andern Farben oder Beizen behandelt, so nehmen nur die nicht wasserdicht gemachten Theile die neuen Farben an. Den zum ersten Drucke bestimmten Farben wird ausser der wasserdichten Mischung auch noch etwas Seife, oder ein Fett- oder Harzkörper zugesetzt.

567. J. Rust, London. „Plastisches Material für architektonische Ornamente."

Datirt 22. Februar 1872.

Gepulvertes Glas wird mit gleichem Gewichte Sand zusammengeschmolzen, das Produkt, fein gemahlen, mit einem Bindemittel in die gewünschten Formen gebracht und gebacken.

571. E. Königs, Irvine, Schottl „Gewinnung alkalischer Sulfate und von Chlor."

Datirt 22. Februar 1872.

Ist eine unwesentliche Modification der Pat. Spec. 1642/1871. Unter Anderm werden die Mischungsverhältnisse der Chloralkalien zum Eisenoxyde als 2 zu 1 angerathen, und das Einführen von Schwefligsäure in die Oefen, welche die genannten Gemenge enthalten, wechselt ab mit Einleiten von erhitzter Luft.

572. B. Hunt, London. (Für J. C. White, Quincy, Illinois, V. St.) „Lederfabrikation."

Datirt 22. Februar 1872.

Die Häute werden successive vier Processen unterworfen. In dem ersten lässt man selbe in einem Gemenge von Kalk, Soda, Salmiak und Wasser drei Tage lang liegen. Zu so viel Wasser, als erforderlich, um die Häute zu bedecken, werden ½ Bushel Kalk, 5 Unzen Soda und 2 Unzen Salmiak genommen. Hierauf entfernt man von den Häuten das noch anhängende Fleisch und wäscht sie. Die zweite Operation besteht im Eintauchen der Häute in ein Schwefelpulver, Potasche, Soda und Salmiak enthaltendes Bad; von den drei Ersten 4 Unzen, von Salmiak 2 Unzen. In dieser Flüssigkeit bleibt das Rohmaterial bloss einen Tag. Die Bestandtheile der dritten Beizflüssigkeit sind Holzessig (2 Unzen), Potasche (8 Unzen) und Catechu (10 Pfund). Man lässt die Häute 8 bis 18 Tage in derselben und bringt dieselben nachher in das vierte Bad, das aus 2 Pfd. Salz und 4 Unzen Schwefelsäure in so viel Wasser, als nothwendig, um die Häute vollkommen zu bedecken, besteht. Wünscht man ein besonders weisses Leder zu gewinnen, so setzt man der letzteren Flüssigkeit noch 1 Pfd. Schwefel und 8 Unzen Potasche zu.

573. R. Elsdon, Brockham, Engl. „Feineisen und Stahlfabrikation."

Datirt 22. Februar 1872.

Das geschmolzene Roheisen wird im „Converter" mit Natronsalpeter oder chlorsaurem Natron behandelt. Das eigentlich Neue im Verfahren ist die Construction des Convertir-Kessels, die es ermöglicht, dass die auf der Oberfläche des flüssigen Metalles aus den genannten Salzen entbundenen Gase nach abwärts durch die Masse des Eisens ziehen.

575. W. C. Sillar, R. G. Sillar und Ch. Rawson, London. „Sammlung von Excrementen."

Datirt 22. Februar 1872.

Die Patentinhaber schlagen vor, die Excremente nicht in Canäle passiren zu lassen, sondern selbe direct in den Häusern aufzusammeln und beabsichtigen, behufs Deodorisirung, dieselben mit *„einheimischem Guano"* zu vermengen. Mit letzterem Namen werden die nach dem ABC Processe gewonnenen Niederschläge aus Cloakenflüssigkeit bezeichnet. Anstatt des Guanos mögen auch die zur Darstellung desselben dienenden Substanzen (Blut, Alaun, Kohle u. s. w.) verwendet werden.

602. W. Weldon, London. „Behandlung verdünnten Chlores."
Datirt 26. Februar 1872.

In Pat. Spec. 317/1872 beschrieb W. Weldon ein Verfahren zur Bereitung von Chlor, in welchem dieses Gas mit andern Gasen verdünnt auftritt. Da es in diesem Zustande minder vortheilhaft zu verwenden ist, so wird vorgeschlagen, es auf folgende Weise zu concentriren: Man lässt das verdünnte Gas so auf Kalkmilch einwirken, dass gleiche Theile Chlorcalcium und freie unterchlorige Säure entstehen; diese Produkte mit Salzsäure behandelt geben dann all ihr Chlor frei. Statt Kalk werden auch einige andere Oxyde, statt Salzsäure einige Metallchloride in Vorschlag gebracht, — wahrscheinlich nur, um das Patentrecht besser zu wahren.

---

15. Specificationen von Patenten für Frankreich.

93032. Meunier. „Flüssigkeit zum Putzen von Gold, Kupfer und vergoldetem Kupfer."
Datirt 30. October 1871.

Für 1 Liter wendet man an:

1) 2 fast trockne Citronen, welche man in Stücke zerschneidet, mit 800 CC. Weisswein übergiesst und drei Tage stehen lässt;
2) 10 Grm. Eisenchlorid;
3) 10 Grm. Tripoli;
4) 5 Grm. geriebene Citrone oder Orangenschale;
5) 20 Grm. erhitzten Zucker.

93049. Deiss. „Fabrication von gelbem Blutlaugensalz."
Datirt 12. November 1871.

Man löst kohlensaures Kalium in der kleinsten Menge Wasser, setzt 20 pCt. Kohlenpulver zu und dampft ein. Das Gemenge lässt man in geschmolzenem Zustande mit einer Mischung von Stickstoff und Kohlenoxyd (Luft, welcher man durch Kohle den Sauerstoff entzogen) zusammen treten und verwandelt es so in Cyankalium, welches wie gewöhnlich in Blutlaugensalz übergeführt wird. Das Patent beschreibt sehr ausführlich den Apparat, der zum Verfahren dient, und der eine fast continuirliche Arbeit ermöglicht.

93051. Delattre, Vater und Sohn. „Anwendung des Vegetabilischen Kleisters."
Datirt 15. November 1871.

Man ersetzt die zum Tränken der Wolle gewöhnlich angewendete Gelatine durch Kartoffelstärke und daraus bereitetes Dextrin, welche den Vortheil haben, den Wollfaden nicht brüchig zu machen.

93053. Dervaux-Ibled. „Anwendungsweise des Kalks bei der Zuckerfabrication."
Datirt 18. November 1871.

Patentinhaber wendet beim Behandeln der Zuckerflüssigkeiten an Stelle der Kalkmilch Kalkhydrat in der Form eines sehr feinen Pulvers an; er vermindert somit das einzudampfende Flüssigkeitsquantum und folglich ausser der Kohlenmenge auch die Proportion des unkrystallisirbaren Zuckers.

93064. **Mourey, Marseille.** „Firniss für die Kiele eiserner Schiffe."
Datirt 9. November 1871.

Man schmilzt in einem kupfernen Gefässe zusammen: 5 Kilo Harz, 5 Kilo Schellack, 2 Kilo Terpentinharz und setzt zu der geschmolzenen Masse 21 Kilo Weingeist in dem man vorher 3 Kilo Ricinusöl oder irgend ein anderes Oel aufgelöst hat. Wenn die Mischung vollkommen innig ist, fügt man eine genügende Menge Eisenoxyd oder einer anderen Farbe hinzu. Dieser Firniss trocknet in einer Stunde, und man kann daher dem Schiffe in einem Tage zwei Schichten und darauf eine Schicht einer beliebigen Oelfarbe auftragen.

93106. **Schützenberger und de Lalande.** „Verbesserungen bei der Anwendung des Indigo's in Färberei und Druckerei."
Datirt 28. October 1871.

Man druckt ein verdicktes Gemenge weissen Indigos und eines alkalisch reagirenden Salzes, dessen Basis den Indigo zu lösen vermag, auf und setzt den bedruckten Stoff nach dem Trocknen der Einwirkung des Wasserdampfes aus. Der weisse Indigo löst sich und erzeugt eine lokale Färbung. Endlich zieht man den Stoff durch ein Bad chromsauren Kaliums. Der weisse Indigo wird nach einem der bekannten Verfahren, oder besser durch Reduction des blauen Indigos mittelst hydroschwefligsauren Natriums hergestellt. Letzteres aus Natriumbisulfit und Zink dargestellt, reducirt den Indigo schon in der Kälte, und das Produkt der Einwirkung kann direckt zum Färben oder nach dem Verdicken zum Druck angewendet werden.

93116. **Faure und Kessler, Clermont-Ferrand.** „Herstellung von Gefässen zum Aufbewahren und Transport von Flüssigkeiten, hauptsächlich von Flussäure und Kieselfluorwasserstoffsäure."
Datirt 18. November 1871.

Die Patentinhaber wenden zwei Gefässe verschiedener Grösse an, befestigen das kleine innerhalb des grösseren und zwar in der Art, dass überall ein gleich grosser Zwischenraum bleibt und füllen letzteren je nach der aufzubewahrenden Flüssigkeit mit Paraffin, Stearin, Wachs, Harzen, Fettstoffen, Naphtalin etc.

Man kann auch einfacher das Präservativmittel geschmolzen in das Gefäss bringen und durch Schwenken die innere Wand damit überziehen. Dasselbe Verfahren kann auch bei gemauertenBehältern angewendet werden.

93118. **Georges, Paris.** „Conservation von Gemüsen."
Datirt 26. October 1871.

Man bringt die frischen Gemüse in eine Lösung, welche gleiche Theile Kochsalz und Natriumcarbonat enthält; nach einigen Minuten ist die Farbe fixirt, und wenn man die gewünschte Nuance erzielt, so schliesst man das Ganze in undurchsichtige Gefässe ein und lässt während einiger Tage an einem dunklen und feuchten Orte stehen. Darauf ersetzt man das erste Bad durch eine 2 pCt. Lösung von Natriumsulfat oder lässt die Gemüse einfach auf einem Siebe abtropfen, bringt sie in Büchsen, löthet zu und lässt während 15—60 Minuten kochen.

93144. **Aubé.** „Entfärben von Zinkweiss, während seiner Bereitung."
Datirt 8. November 1871.

Die Färbung gewisser Zinkweisse wird meistens der Gegenwart von Cadmiumoxyd zugeschrieben. Nach vorliegender Specification rührt sie von Bleioxyd her; das Blei könne man bei der Sublimation des Zinks durch Zusatz von 1 pCt. eines Schwefelmetalls (Schwefelcalcium z. B.) zurückhalten.

93155. Godin. „Lösung der benzoesauren Metalloxyde und Alkaloïde in Fettstoffen."

Datirt 8. November 1871.

Die Fettkörper dienen häufig als Lösungsmittel für Metallverbindungen, oder Alcaloïde; man erzielt, nach dem Patente, ein sehr gutes Resultat, wenn man die benzoesauren Salze anwendet. Kupferbenzoat löst sich in fetten Oelen bis zu 2 pCt.; Eisenbenzoat zu 4 pCt. und Quecksilberbenzoat zu 6 pCt. Die Salze des Morphins und Strychnins lösen sich ebenfalls leicht.

Man bereitet die benzoesauren Salze durch doppelte Zersetzung, trocknet sie bei 10° und verleibt sie den Fettkörpern bei 80—100° ein.

93168. Oller. „Gefahrloses Pulver für Bergwerke."

Datirt 31. October 1871.

Man pulverisirt getrennt und mischt sodann in besonderen Apparaten folgende Substanzen:

Kalisalpeter . .	60	pCt.
Kaliumchlorat . . .	2.5	pCt.
Schwefelblumen . .	20	pCt.
Holzkohle	8.5	pCt.
Knochenkohle . .	2	pCt.
Sägespäne	6	pCt.

Die Mischung ist grünlich.

93173. Vassard. „Verbesserungen in der Verarbeitung von Cloakenwässern."

Datirt 4. November 1871.

Man setzt zu den Wässern zuerst eine Mischung von 20 Thl. Baryt oder Schwefelbaryum und 120 Thl. Calciumsuperphosphat oder Calciumdiphosphat, und behandelt sie darauf mit einem Gemenge von 100 Thl. Chlormagnesium oder Magnesiumsulfat und 50 Thl. Thonerde oder Natriumsilicat.

93191. Macintosh und Bogget. „Verbesserungen bei der Verarbeitung von Caoutchouc."

Datirt 7. November 1871.

Die Ausdehnung und Erweiterung der Caoutchoucplatten wird dadurch erzielt, dass man dieselben vor die offene Seite eines Luftbehälters befestigt und zwar in der Art, dass sie dieselbe verschliessen, und darauf die Luft des Behälters comprimirt oder verdünnt. Dieses wird soweit getrieben bis die Platte in nicht gespanntem Zustande die gewünschte Dicke erlangt.

93193. Morewood. „Verbesserungen bei der Herstellung von glänzendem und matten Weissblech."

Datirt 7. November 1871.

Die Specification beschreibt eine Vorrichtung, welche ermöglicht, das über dem Zinnbade befindliche Fett beständig zu erneuern und dadurch das Schäumen des Bades zu verhindern.

93254. Gaudin, Paris. „Flüsse zum Löthen der Metalle und Legirungen etc."

Datirt 11. November 1871.

Der Erfinder ersetzt den Borax durch Fluoride und Doppelfluoride, allein oder mit anderen Substanzen gemengt anzuwenden. Zum Löthen von Aluminiumbronze

wendet er ein Gemenge von Kryolith und Chlorbaryum, für Kupfer eine Mischung von 8 p. Kryolith und 1.5 p. Phosphorsäure oder 8 p. Ammoniumphosphat an.

Einen guten Fluss erhält man ferner, durch Mischen von Fluoraluminium, Fluornatrium und Natrium- oder Kaliumphosphat.

93255. Ginié. „Unterseeischer Ueberzug."

Datirt 28. November 1871.

Man bereitet einen Brei aus Mennige und vorher mit Braunstein oder Bleioxyd gekochtem Leinöl; diese Mischung kann lange unter Wasser aufbewahrt werden. Vor dem Anwenden rührt man sie in der Kälte mit demselben Leinöl an und trägt sie mit dem Pinsel auf. Nach 4—5 Stunden ist die Schicht trocken und man trägt alsdann als zweite Schicht eine andere Mischung auf, die man in der Kälte aus dem oben erwähnten Brei von Mennige und Leinöl und einer in der Hitze bereiteten Lösung von Erdpech in Terpentinöl herstellt. Diese zweite Schicht trocknet in 8 Stunden.

93259. Hélouis. „Platinbronce."

Datirt 11. December 1871.

Legirt man Nickel mit einer geringen Menge Platin, so verliert es seine Oxydirbarkeit und wird von Essigsäure nicht angegriffen. Zur Herstellung der Legirung schmilzt man ohne Flussmittel das Nickel mit dem Platin und einer gewissen Menge Zinn zusammen. Man kann folgende Legirungen anwenden.

	Ni.	Pt.	Sn.	Ag.
Für Bestecke. . .	100	1	10	—
Für Schellen . . .	100	1	20	2
Für Luxusartikel .	100	0.5	15	—
Für Fernröhren . .	100	20	20	—

Ebenso ist folgende Legirung unoxydirbar:

Messing	120
Nickel	60
Platin	6—10.

Aluminiumbronze, welche eine gewisse Menge Platin enthält, ist ebenfalls unveränderlich.

93263. Lionnet, Vater und Sohn, Paris. „Verdickung und Hartmachen der Fettkörper."

Datirt 11. November 1871.

Die Fette werden vorsichtig und unter beständigem Umrühren mit 10 pCt. Kalkhydrat oder einem anderen Oxyd erhitzt. Man erhält so eine weiche und plastische Masse, deren Consistenz und Härte von der Natur der angewendeten Substanzen abhängt und ferner durch das Erkalten und mit der Zeit zunimmt. Dieser Masse kann man gefärbte Substanzen einverleiben und die Mischung zur Herstellung wasserdichter Ueberzüge, chirurgischer Instrumente etc. verwenden.

93315. Demailly. „Bereitung unterchloriger Säure."

Datirt 17. November 1871.

Die Specification beschreibt einen Apparat zur industriellen Bereitung unterchloriger Säure. Ein Chlorentwicklungsapparat steht mit einer verticalen Röhre in Verbindung, welche mit gebrannten Thonkugeln angefüllt ist und erhitzt werden kann. Die Kugeln sind gut benetzt mit einer Lösung von Natrium-, Kalium-, Aluminium- oder Magnesiumsulfat oder irgend eines anderen Sulfats, welches unter der Einwirkung des Chlors und bei gelinder Temperatur sich in saures Sulfat verwandeln kann, während die andere Hälfte der Basis ihren Sauerstoff an das Chlor abgiebt und zu basischem Chlorid wird. Um das Explodiren der erzeugten unterchlorigen Säure zu verhüten, werden die Gase, wie sie aus dem Rohre heraustreten,

abgekühlt und mit dem acht- bis zehnfachen Volumen Luft verdünnt und darauf in die zu sättigende Flüssigkeit geleitet. Auf diese Weise kann man leicht Hypochlorid in Lösung erhalten.

93388. Marguerite, Paris. „Anwendung und Wiederbelebung feiner Knochenkohle."

Datirt 18. November 1871.

Bisher wurde feine Knochenkohle, trotz ihres grösseren Entfärbungsvermögens, nicht angewendet, da sie die Filtrationen zu sehr erschwert. Um sie zusammen zu ballen und leicht trennen zu können muss man eine coagulirende Substanz zusetzen, und andererseits ist ihre Wiederbelebung mit Schwierigkeiten verbunden. Der Erfinder bringt die feine Knochenkohle mittelst einer Turbine zum raschen Absetzen und wäscht den Niederschlag ebenfalls in der Turbine oder durch einfaches Abgiessen aus. Aus dem Absatze formt er parallelepipedische Stücke und glüht dieselben nach dem Trocknen in Retorten oder besonderen Oefen. das Trocknen und Glühen der Stücke ist eine sehr wichtige Operation und kann sehr beschleunigt werden, wenn man in einem Strome von Kohlenoxyd oder Wasserstoff erhitzt.

Endlich kann die Kohle durch abwechselnde Behandlung mit Säuren und Alkalien auf nassem Wege wieder belebt werden.

93417. Hypersiel. „Apparat für heisse Luft."

Datirt 1. December 1871.

Der Apparat besteht aus einer Reihe doppelter Eisenröhren, die auf passende Weise erhitzt werden. Die Luft erhitzt sich in dem ringförmigen Zwischenraum, der sich zwischen beiden Röhren befindet.

93437. Wilson. „Verbesserungen an den Schmelzöfen für Eisen."

Datirt 27. November 1871.

Der Zweck des Erfinders ist, grosse Massen Eisen oder Gusseisen zu schmelzen, ohne sie vorher in kleine Stücke zu zerschlagen. Er beschreibt die Apparate, welche er zum Beschicken des Ofens und zum Schmelzen der Massen anwendet.

93453. Hauzeur. „Erhitzen der Flammöfen im Allgemeinen, der Zinköfen etc."

Datirt 2. December 1871.

Als Brennmaterial verwendet man Kohlenklein, das man mittelst einer besonderen Vorrichtung in einen aufsteigenden Luftstrom fallen lässt; die Specification beschreibt im Einzelnen die Anwendung des Verfahrens bei Zinköfen.

93525. Larkin, Leighton und White. „Fabrikation von Eisen und Stahl."

Datirt 8. December 1871.

Englisches Patent 1871 No. 1518.

93533. Sellers. Verbesserungen der Eisen- und Stahlbereitung."

Datirt 9. December 1871.

Man schmilzt die Luppen des Puddeleisens in besonderen Oefen und entfernt so die Schlacken viel vollständiger; giesst es zu Barren und lässt es durch das Walzwerk gehen.

Durch Zusatz von Spiegeleisen oder Gusseisen zu dem geschmolzenen Eisen wird Stahl erhalten.

93576. *Compagnie des fonderies et forges de Ferre-Noire, la Voulte et Bessèges.* „Feuerfeste Steine."

Datirt 20. December 1871.

Man mischt reinen Quarzsand mit einer gesättigten Chlorcalciumlösung und formt die breiige Masse zu Steinen. Beim Brennen bildet sich kieselsaurer Kalk, der die Quarzkörner zusammenbackt.

---

16. Gegen Einiges in Wagner's „Jahresberichte".

(Von dem Berichterstatter über die englischen Patente.)

In Wagner's „Jahresberichte" für 1871 (die mir erst vor etwa zwei Monaten zu Gesichte kamen) finden sich die meisten der in diesen Blättern in 1870 und 1871 erschienenen englischen Patentspecificationen wiedergegeben. Einigen dieser Wiedergaben ist eine äusserst scharfe Rüge über des Correspondenten Unwissenheit angehängt; alle aber sind mit unzähligen Frage- und Ausrufungszeichen durchspickt. Ich habe nicht sogleich entgegnet, weil ich erst all die hart kritisirten Specificationen (und das bedeutet: alle, da ich nicht rathen konnte, ob die Frage- und Ausrufungszeichen mich selbst oder die Specificationen betreffen) sorgfältig wieder durchsehen wollte. Das Ergebniss der mühseligen, zeitraubenden Arbeit ist, dass Herr Professor Wagner gar sehr Unrecht hat. Mit Ausnahme von ein oder zwei Stellen sind meine Notizen treu nach den Originalspecificationen gegeben. Dass in einigen dieser Specificationen unsinnige Dinge vorkommen, ist nicht meine Schuld. Dass in England Unsinn patentirt werden kann, ist eben die den besten Dingen anhaftende Schattenseite. Ich dürfte demnächst einmal eine Skizze über das englische Patentwesen einsenden, — die Leser der „Berichte" werden dann verstehen, wie es kommt, dass eine so praktische Nation, wie die englische, dummes Zeug amtlich in Schutz nimmt. Dass ich aber die Specificationen, welche Unsinn oder Altbekanntes enthalten, überhaupt wiedergebe, rührt daher, dass ich mir bei der Uebernahme der Patent-Correspondenz vorschrieb, alle chemischen Processe, die sich das grossbritannische Patentrecht erworben haben, zur Kenntniss der Industriellen Deutschlands zu bringen. Dass ich mich bei der Berichterstattung derselben der von Herrn Wagner so reichlich geübten Interpunctionskritik enthalte, hat seinen Grund in der Achtung, die ich für die Leser dieser Blätter hege. Wer derselben bedarf der Zeichen !! und ??, um einzusehen, wie lächerlich Pat. Spec. 3190/1871 ist? Ich wiederhole, dass ich es mir zur Aufgabe gestellt, alles Chemische, das durch das englische Patentamt passirt, hier mitzutheilen. Wozu aber, wage ich zu fragen, nimmt Herr Wagner die so sehr beanstandeten Specificationen in seinem „Jahresberichte" auf? Warum lässt Er dummes Zeug nicht

einfach unbeachtet? Es dürfte mir entgegnet werden, dass die „Jahresberichte“ eine vollständige Revue aller chemisch-technischen Processe und gleichzeitig ein urtheilsprechendes Tribunal über dieselben sein wollen. Sehr gut. Warum aber dann diese Blätter und deren Correspondenten dafür rügen, dass sie Herrn Wagner zur Completirung seiner Aufgabe so hülfreich sind?

Ich habe oben zugegeben, dass in zwei oder drei Stellen Irrthümer vorkommen. Zwei oder drei Irrthümer in etwa dreissig oder gar vierzig dieser Seiten[1]) ist eben noch kein Beweis von Unfähigkeit. Doch selbst diese dürften entschuldigt werden, wenn ich erwähne, dass ich vormals zuweilen eine abgekürzte amtliche Publication, anstatt der Originalbeschreibung, als Grundlage für meine Berichte benützte. Ich werde auf diesen Punkt in meiner versprochenen Skizze zurückkommen.

Die von Herrn Professor Wagner diesen Blättern und dem Berichterstatter derselben gemachten bittern Vorwürfe reduciren sich somit darauf, dass im Laufe einer ganzjährigen Correspondenz etwa zwei irrthümliche Angaben vorkommen.

---

[1]) Auf so viele Seiten dürften sich die in den „Jahresberichten“ citirten Specificationen belaufen, und diese Zahl repräsentirt vielleicht zehnmal so viel in den Originalspecificationen, welche zu extrahiren waren.

Nächste Sitzung: Montag, 27. Januar.

Sitzung vom 27. Januar 1873.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

1) Th. Petersen: Untersuchungen über die Grünsteine (Separatabdruck aus dem Journ. f. pract. Chemie).
2) Girard & de Laire: *Traité des Dérivés de la Houille.*

Gewählt werden:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

Hoermann, Rosenthaler-Strasse 40.
Fried. Buderus, Dorotheen-Strasse 94.
L. Remmers, H. J. Barnes, Alb. Nietzsche, P. Eymann, P. Wagner, C. Osterland, } Universitätslaboratorium.
Dr. Th. Kempf, Bergmann-Strasse 2.

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Professor Dr. Max Jaffé in Königsberg in Preussen.
Professor Th. Langer in Moedling (Oesterreich).
Dr. Ernst Jäger in Nagy Suràni, per Tot. Megyer in Ungarn.
Otto Billeter in Offenbach.
Dr. C. de Coppet in Giessen (Univ. Laboratorium).
Alex. Pedler in London (R. College of Chemistry).
Frank Clowes in Queenwood College (Hampshire).

Mittheilungen.

17. Alb. Fitz: Ueber alkoholische Gährung durch Mucor Mucedo.

(Eingegangen am 18. Jan.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im Verlaufe der letzten 15 Jahre sind unsere Kenntnisse über die alkoholische Gährung durch ausgezeichnete Arbeiten von Pasteur und Anderen bereichert worden. Diese Untersuchungen bewegten sich in chemisch-physiologischer Richtung. Die botanische Natur der Gährungspilze, ihre Entwickelungsgeschichte, war dabei fast ganz unberücksichtigt geblieben. Man arbeitete mit „Hefe", ohne besondere Rücksicht darauf zu nehmen, ob man es mit einer einheitlichen Pilzspecies oder mit einem Gemenge verschiedener Species zu thun hatte; verschiedene Forscher mochten wohl mit verschiedenen Species arbeiten.

In Bezug auf die Entwickelungsgeschichte der Hefe war von verschiedenen Mykologen ein Zusammenhang derselben mit Schimmelpilzen, namentlich mit *Penicillium glaucum* und *Mucor Mucedo* behauptet worden. Aus Schimmelpilzen sollte gährungserregende Hefe entstehen können und umgekehrt; noch Andere behaupteten sogar nicht blos einen Zusammenhang der Hefe mit Schimmelpilzen, sondern auch mit Bakterien (*Schizomycetes*).

Die schöne Abhandlung von de Bary „über Schimmel und Hefe" (Berlin 1869) und die ausgezeichnete Arbeit von Reess über die Entwickelungsgeschichte der Alkoholgährungspilze [1]) brachten Klarheit in diesen etwas confusen Theil des Gährungsgebietes.

De Bary und Reess wiesen nach, dass zwischen *Saccharomyces* und den Schimmelpilzen kein entwickelungsgeschichtlicher Zusammenhang stattfindet; sie deckten die Fehlerquellen bei den Beobachtungen auf, nach welchen einige Mykologen jenen Zusammenhang behauptet hatten.

Reess entdeckte die wirkliche Fruktifikation der *Saccharomyces*-Arten. Unter gewissen Ernährungsbedingungen bilden sich im Innern der *Saccharomyces*-Zellen 2 bis 4 Tochterzellen; die Mutterzelle ist als Ascus, die Tochterzellen als Ascosporen zu betrachten. Die Gattung *Saccharomyces* ist demnach im System der Pilze in die Gruppe der Ascomyceten einzureihen.

Reess stellt 7 *Saccharomyces*-Species [2]) auf, eine achte hatte er

---

[1]) Botanische Untersuchungen über die Alkoholgährungspilze von Max Reess. Leipzig 1870. Vergl. auch Botanische Zeitung 1869, S. 104.

[2]) Darunter eine Species *Saccharomyces Mycoderma*, die nur Verwesungspilz ist (sie verbrennt den Alkohol zu Wasser und Kohlensäure), und von der eine gährungserregende Fähigkeit bis jetzt nicht sicher nachgewiesen ist. Eine andere Species, *S. apiculatus*, gehört nach Engel nicht zur Gattung *Saccharomyces*, sondern

nur in todtem Zustande in den Händen, die aber höchst wahrscheinlich neben einer anderen Species als Hauptgährungspilz der Rothweine anzusprechen ist; eine neunte wurde von Engel [1]) bei der Brodgährung aufgefunden.

Diese Species sind scharf von einander verschieden; sie gehen nicht etwa durch Veränderung des Mediums, in dem sie vegetiren, in einander über. *S. ellipsoideus* (die häufigste Species der Weingährung) z B. geht, wenn man sie viele Generationen hindurch in Bierwürze cultivirt, nicht in *S. cerevisiae* über; und umgekehrt letztere, in filtrirtem Traubenmost cultivirt, nicht in erstere [2]).

Bei Gelegenheit dieser Arbeit stellte Reess eine sehr interessante, von Bail bereits 1857 entdeckte, aber von demselben missverstandene und fälsch interpretirte Thatsache in das richtige Licht.

Bail hatte nämlich beobachtet, dass Sporen des Schimmelpilzes *Mucor Mucedo*, in gährungsfähiger Flüssigkeit untergetaucht, nach Art der Bierhefe sich durch Sprossung vermehren und alkoholische Gährung erregen. Er unterschied anfangs richtig zwischen *Mucor*-Hefe und Bierhefe, nahm jedoch später an, dass erstere in letztere übergehe. Bei seinen Versuchen traten nämlich neben *Mucor*-Hefe Bierhefezellen auf, und letztere drängten schliesslich erstere zurück. Bail schloss hieraus: *Mucor Mucedo* geht in Bierhefe über, Bierhefe ist ein gewisser Entwickelungszustand von *Mucor Mucedo*.

Reess constatirte, dass Sporen und selbst Mycelstücke von *Mucor Mucedo*, in gährungsfähiger Flüssigkeit untergetaucht, sich durch Sprossung vermehren und alkoholische Gährung erregen, dass aber die *Mucor*-Hefe durchaus verschieden ist von *S. cereviviae* und in keinem entwickelungsgeschichtlichen Zusammenhang damit steht. Der Irrthum Bail's ist einfach dadurch zu erklären, dass in seine Gährflüssigkeiten ausser den Sporen von *Mucor Mucedo* auch Zellen von *S. cerevisiae* gerathen waren, und dass letztere, denen das Medium besser zusagte als der *Mucor*-Hefe, schliesslich diese zurückdrängten.

---

einer neuen Gattung *Carpozyma* an; Reess hatte an ihr überhaupt keine Fruktifikation beobachtet; nach Engel bildet sie keine Ascosporen, sondern eine andere eigenthümliche, Fruktifikationsform.

[1]) Comptes rendus 1872 t. 74 S. 468 und *Mémoires sur les ferments alcooliques. Paris* 1872.

[2]) Bei der Weingährung kommen bei verschiedenen Traubensorten und in verschiedenen Gegenden verschiedene *Saccharomyces*-Species vor. Die Gährung von Dürkheimer „Silvaner"-Most z. B. wird von Anfang bis zu Ende ausschliesslich von *S. ellipsoideus* geführt. Nur in verschwindend kleiner Zahl findet man darin Zellen zweier anderer Species. Die Gährung von Dürkheimer „Portugieser"-Most dagegen wird z. Th. von *S. ellipsoideus*, z. Th. von einer langgestreckten, cylindrisch geformten Species geführt; einige andere Formen findet man darin nur in sehr geringer Zahl.

Auffällig ist die grosse Seltenheit von *S. apiculatus* (*Carpozyma*) in diesen pfälzischen Mosten, im Gegensatz zu der Häufigkeit dieser Species bei der Gährung der badischen und elsässischen Weine.

Die *Mucor*-Hefe ist von Bierhefe total verschieden. Vor Allem fallen die enorme Grösse der *Mucor*-Zellen und ihre wunderlichen, theils runden, theils tonnenförmigen, theils unregelmässigen Formen auf. Der Durchmesser der ausgewachsenen *Mucor*-Hefezellen ist mindestens 3—5mal so gross als die der grössten Zellen von *S. cerevisiae*. Weitere unterscheidende Merkmale sind folgende: Die Cellulose der *Mucor*-Hefe färbt sich mit Chlorzinkjod weinroth, die Cellulose von *S. cerevisiae* thut dies nicht: Die *Mucor*-Hefezellen entwickeln an der Luft üppiges Mycelium, und aus diesem erheben sich bald Fruchtträger, an deren Enden sich die gewöhnlichen *Mucor*-Sporangien bilden. *S. cerevisiae* dagegen entwickelt an der Luft kein Mycelium, sondern bildet unter geeigneten Bedingungen Ascosporen.

Reess untersuchte die durch *Mucor Mucedo* erregte Gährung nur von mykologischem Standpunkte; um sie in chemischer Richtung kennen zu lernen, stellte ich die in Folgendem beschriebenen Versuche an.

Als gährungsfähige Flüssigkeiten dienten theils durch Erhitzen conservirter Traubenmost, theils künstliche Nährflüssigkeiten, zusammengesetzt aus Wasser, Rohrzucker, Mineralsubstanzen und Pepsin [1]) oder Ammoniaksalzen.

Sämmtliche Flüssigkeiten wurden unter Baumwolleverschluss einige Minuten lang zum Kochen erhitzt, um alle Pilzsporen im Innern des Gährgefässes zu tödten, und nach dem Erkalten ein oder mehrere *Mucor*-Sporangien ausgesät. *Mucor Mucedo* wurde zu diesem Zweck auf Pferdemist in einem feuchtigkeitsgesättigten Raume cultivirt. Es wurde Sorgfalt darauf verwendet, dass keine *Saccharomyces*-Zellen in die Gährflüssigkeiten geriethen; denn die Versuche waren ja nur brauchbar wenn die *Mucor*-Hefe sich rein von *Saccharomyces*-Hefe entwickelte. Es gelang ohne Schwierigkeit, die *Mucor*-Hefe rein zu cultiviren. Nach vollendeter Gährung wurde die Hefe jedesmal mikroskopisch auf ihre Reinheit geprüft.

Die Luft in den Gährgefässen wurde theils belassen, theils kurz nach der Aussaat durch Kohlensäure verdrängt.

Die Entwickelung der *Mucor*-Sporen verläuft verschieden je nach der An- oder Abwesenheit von Sauerstoff.

Bei Abwesenheit von Sauerstoff entwickeln sich die *Mucor*-Sporen direkt zu, sich durch Sprossung vermehrenden, *Mucor*-Hefezellen, zugleich beginnt die alkoholische Gährung.

Bei Anwesenheit von Luft dagegen entwickeln sich die *Mucor*-

---

[1]) Das Pepsin war von Sittel in Heidelberg bezogen und nach der Wassmann'schen Methode dargestellt; nach Adolf Mayer ist es wahrscheinlich, dass die günstige Wirkung des Wassmann'schen Pepsins als stickstoffhaltigen Nährstoffs der Gährungspilze nicht dem Pepsin selbst, sondern den demselben beigemengten Peptonen zuzuschreiben ist. Vergl. Adolf Mayer, landw. Versuchs-Stationen 1871. Bd. 14. S. 20—22.

Sporen zu einem üppigen, reichverzweigten, querwandlosen Mycelium in Form von radial um die ausgesäten Sporangien wachsenden Flocken, deren Durchmesser oft mehrere Centimeter erreicht. In diesem Zustand, bei Anwesenheit von Sauerstoff, tritt vorerst keine Gährung ein, sondern das Mycelium verbrennt — wie alle Mycelien — gleichzeitig mit seiner Entwickelung, die organische Substanz zu Wasser und Kohlensäure (und vielleicht noch anderen weniger hoch oxydirten Produkten).

Dies dauert so lange, bis der in der Flüssigkeit absorbirte Sauerstoff verbraucht ist. Alsdann theilt sich das bisher querwandlose Mycelium durch Scheidewände in einzelne Zellen, die sich durch Sprossung vermehren und *Mucor*-Hefe bilden. Dieser Vorgang macht sich manchmal dem blossen Auge bemerklich durch das Zerfallen der vorher fest in sich zusammenhängenden Myceiflocken zu unzähligen kleinen Partikeln bei mässig starkem Umschütteln.

Oft entwickeln auch die ausgesäten Sporen an der Oberfläche der Flüssigkeit Mycelium, nach dem Innern zu sprossende *Mucor*-Hefe.

Bei Anwesenheit von Sauerstoff entwickelt sich also die *Mucor*-Spore zu Mycelium und verbrennt den Zucker, bei Abwesenheit von Sauerstoff dagegen entwickelt sich die Spore zu sprossender *Mucor*-Hefe und spaltet den Zucker in die Gährungsprodukte.

Das Verhalten von *Mucor Mucedo* zu einer gährungsfähigen Flüssigkeit bei An- und Abwesenheit von Sauerstoff stimmt trefflich mit der von Pasteur 1861 aufgestellten Gährungstheorie [1]). Nach derselben hat ein Gährungspilz zu seiner Entwickelung Sauerstoff nothwendig; wenn er den Sauerstoff frei als solchen vorfindet, so nimmt er diesen, indem er den Zucker theils assimilirt, theils verbrennt; ist kein freier Sauerstoff da, so entnimmt der Pilz seinen Bedarf daran dem Zucker. Dadurch wird der Gleichgewichtszustand im Innern des Zuckermoleküls zerstört; es ist der Anstoss zum Zerfall des Zuckermoleküls, der Anstoss zur Gährung gegeben.

Neuerdings scheint Pasteur den Vorgang etwas anders aufzufassen [2]): er legt weniger Gewicht auf den Sauerstoff als solchen, als vielmehr auf die Wärme, die einerseits bei Anwesenheit von Sauerstoff durch die Oxydation, andrerseits bei Abwesenheit von Sauerstoff durch die Spaltung des Zuckers frei wird — ungefähr in Uebereinstimmung mit der Theorie Adolf Mayer's [3]), der den Vorgang der Spaltung eine „innere Verbrennung" nennt.

Das Verhalten von *Mucor Mucedo* zu einer Zuckerlösung ist sehr

---

[1]) Comptes rendus 1861. t. 52. S. 1260—1264
[2]) Comptes rendus 1872. t. 75. S. 788.
[3]) Landw. Versuchs-Stationen 1871. Bd. 14. S. 52—58.

ähnlich dem Verhalten von *Penicillium glaucum* und *Aspergillus niger* zu einer Gerbsäurelösung.

Van Tieghem [1]) zeigte, dass bei reichlichem Sauerstoffzutritt diese Pilze die Gerbsäure vollständig verbrennen, indem zugleich die eigne Masse der Pilze beträchtlich vermehrt wird; bei Abwesenheit von Sauerstoff dagegen tritt die Spaltung der Gerbsäure, reichliche Bildung von Gallussäure ein mit gleichzeitiger geringer Vermehrung der Pilzmasse.

In einem gewissen Sinne ebenfalls hierher gehörig ist die von Pasteur [2]), sowie von Lechartier und Bellamy [3]), vor kurzer Zeit gemachte überraschende Entdeckung, dass unversehrte zuckerhaltige Früchte, in eine sauerstofffreie Atmosphäre gebracht, sofort beginnen, Kohlensäure und Alkohol zu bilden, ohne dass hier die Gährung von Hefe veranlasst wird; es sind vielmehr die Zellen des Fruchtfleisches, die bei Anwesenheit von Sauerstoff die organische Substanz langsam verbrennen, bei Abwesenheit von Sauerstoff dagegen den Zucker spalten [4]). —

Die *Mucor*-Gährungen bedürfen einer höheren Temperatur, als die Gährungen mit *Saccharomyces*. Bei Temperaturen unter 15° C. verläuft die *Mucor*-Gährung äusserst langsam. Die Gährflüssigkeiten wurden in der Regel möglichst zwischen den Temperaturen 25° bis 28° C. gehalten [5]).

Mucor-Hefe invertirt ebenso wie *Saccharomyces*-Hefe den Rohrzucker. Rohrzuckerlösung, mit *Mucor*-Hefe versetzt, reducirt nach kurzer Zeit Fehling'sche Lösung.

Das bei der *Mucor*-Gährung entweichende Gas, über Quecksilber aufgefangen, wird von Kalilauge vollständig absorbirt, besteht also aus reiner Kohlensäure.

---

[1]) Comptes rendus 1867. t. 65. S. 1091—1094.

[2]) Comptes rendus 1872. t. 75. S. 788—790.

[3]) Comptes rendus 1872. t. 75. S. 1054—1056 und 1203—1206.

[4]) In derselben Mittheilung giebt Pasteur an, dass *S. Mycoderma*, sowie *Penicillium glaucum*, in einer gährungsfähigen Flüssigkeit untergetaucht, Gährung erregen; in Bezug auf *S. Mycoderma* hat er inzwischen diese Behauptung wieder zurückgenommen (Compt. rend. 1872. t. 75. S. 1168), oder wenigstens als durch seine Versuche noch nicht für erwiesen erachtet, indem es äusserst schwierig ist, *S. Mycoderma* rein von andern *Saccharomyces*-Arten zu cultiviren. Was *Penicillium glaucum* anbelangt, so stehen die Versuche Pasteur's im Widerspruch mit den Versuchen von Reess, der constatirte, dass bei reiner *Penicillium*-Aussaat keine Gährung stattfindet (Reess, bot. Unt. S. 62).

[5]) Der hierbei benutzte Thermostat war nach den freundlichen Angaben von Prof. Horstmann in Heidelberg construirt; er besteht aus 3 concentrischen, unten geschlossenen Metallcylindern. Der Zwischenraum zwischen dem mittleren und inneren Cylinder ist mit Wasser gefüllt. Der Boden des äusseren Cylinders hat eine kreisförmige Oeffnung, unter die eine Bunsen'sche Lampe gestellt wird. Der innere Cylinder ist mit einem doppeltwandigen Deckel versehen. Die Temperatur des Thermostaten wird durch Vergrössern oder Verkleinern der Flamme, sowie durch den Abstand der Flamme vom Boden des Thermostaten regulirt.

Ueber den Verlauf der Gährung wurde durch die Gewichtsabnahme Aufschluss erhalten. Die Gährgefässe waren, ähnlich wie bei den Versuchen von Adolf Mayer, mit Chlorcalciumröhren und Kautschukventilen versehen.

Bei den ersten Versuchen zeigte sich die eigenthümliche Erscheinung, dass in den ersten Tagen nach der Aussaat zwar eine energische Gährung eintrat, jedoch bald sich verlangsamte und schliesslich ganz aufhörte, obgleich noch eine beträchtliche Menge von Zucker unzersetzt vorhanden war. Und zwar waren die Gährflüssigkeiten so zusammengesetzt, dass mittelst irgend einer *Saccharomyces*-Art der Zucker rasch und vollständig vergohren wäre. Zusätze von Mineralsubstanzen und von Pepsin konnten den Stillstand der Gährung nicht aufheben.

In der Regel vergohr nur die Hälfte oder nahezu die Hälfte des Zuckers, so dass es fast den Anschein hatte, als werde durch *Mucor*-Hefe vom Invertzucker nur Dextrose (oder nur Levulose) zersetzt, ähnlich etwa wie *Penicillium glaucum* mit Leichtigkeit die Rechtsweinsäure verbrennt, die Linksweinsäure dagegen sehr schwierig.

Es zeigte sich jedoch, dass die Ursache dieses Verhaltens wo anders lag, nämlich in der ungemein grossen Empfindlichkeit der *Mucor*-Hefe gegen Alkohol. Ein Alkoholgehalt von 3½—4 Gewichtsprocenten macht die *Mucor*-Hefe träge und tödtet sie schliesslich, während die *Saccharomyces*-Arten einen bedeutend höheren Alkoholgehalt ertragen können.

Zufällig war bei den ersten Versuchen der Zuckergehalt der Gährflüssigkeiten so genommen worden, dass annähernd die Hälfte des Zuckers unzersetzt blieb.

Unter meinen Versuchen greife ich diejenigen heraus, die mir am geeignetsten scheinen, um Schlüsse daraus zu ziehen.

In eine 15procentische Rohrzuckerlösung, zusammengesetzt aus

Wasser 425 CC.,

Rohrzucker	75.36 Gr.	(= 79.33 Gr. Invertzucker)
phosphors. Kali	1.25 -	
schwefels. Magnesia	0.51 -	
phosphors. Kalk	0.12 -	
Pepsin	5.09 -	

wurden einige *Mucor*-Sporangien ausgesät. Einige Tage später trat starke Gährung ein, die sich jedoch bald verlängsamte.

Der Kohlensäureverlust betrug nach 7 Monaten 19.2 Gr.; circa die Hälfte des Zuckers blieb unzersetzt.

Ein Theil der Gährflüssigkeit wurde nun gekocht, um den Alkohol zu verjagen, mit Wasser versetzt, und so eine 5 procentige Zuckerlösung hergestellt, die in 560 CC. Flüssigkeit 27.8 Gr. Invert-

zucker enthielt. Nach der Aussaat trat alsbald Gährung ein. Nach 4 Minuten betrug der Kohlensäureverlust 12.79 Gr.; unzersetzt gebliebener Zucker wurde gefunden 0.7 Gr.

In dieser verdünnten Lösung verlief also die Lösung verhältnissmässig schnell und nahezu vollständig.

Bei einem anderen Versuch wurde eine 25 procentige Rohrzuckerlösung genommen, die 125 Gr. Rohrzucker (= 131.6 Gr. Invertzucker) und entsprechende Mengen Mineralsubstanzen und Pepsin enthielt. Einige Tage nach der Aussaat trat energische Gährung ein. Der Kohlensäureverlust in den ersten 8 Tagen nach dem Beginn der Gährung betrug 11 Gr., weiterhin von 8 zu 8 Tagen 5.9 — 2.3 — 1.1 Gr. Von da ab war die Gährung eine äusserst langsame. Nach 6 Monaten betrug der Gesammt-Kohlensäureverlust 23 Gr.; circa $\frac{3}{4}$ des Zuckers waren unvergohren geblieben.

Die Gährflüssigkeit wurde jetzt mit 1500 CC. Wasser (das keine lebenden Pilzsporen enthielt) versetzt. Es fand keine weitere Gewichtsabnahme statt. Die *Mucor*-Hefe war durch den geringen Alkoholgehalt der ursprünglichen Flüssigkeit getödtet worden. Nach einer frischen Aussaat trat eine sehr kräftige Gährung ein. Der Kohlensäureverlust betrug nach 3 Monaten 31 Gr. Die Flüssigkeit enthielt noch 8.5 Gr. unzersetzten Zucker.

Zwei vergleichende Versuche mit Traubenmost (der durch Kochen conservirt war) wurden in folgender Weise gemacht:

Es wurden 2 Gährkolben mit je 100 CC. Traubenmost, der 18.2 pCt. Invertzucker enthielt, beschickt; zum zweiten Kolben wurden noch 100 CC. Wasser zugegeben.

Nach 6 Wochen betrug der Kohlensäureverlust des ersten Kolbens 2.04 Gr., der des zweiten dagegen 4.7 Gr.

Eine weitere Versuchsreihe ist folgende:

Es wurden 4 Gährkolben von verschiedener Grösse beschickt mit je

Rohrzucker	8 Gr.
phosphors. Kali	0.24 -
schwefels. Magnesia	0.12 -
Pepsin	0.32 -

Dann wurde Wasser zugegeben, so dass der erste Kolben 40 CC., der zweite 80, der dritte 160, der vierte 320 CC. Flüssigkeit enthielt; es waren das also 20, 10, 5, $2\frac{1}{2}$ procentige Lösungen.

In dem ersten Kolben hörte die Gährung bereits nach 2 Monaten auf, obwohl noch viel Zucker unzersetzt war; nach Verlauf von weiteren 2 Monaten wurde das Gewicht unverändert gefunden; in dem zweiten, dritten und vierten Kolben dagegen ging die Gährung weiter mit steigendem Kohlensäureverlust.

4 Minuten nach der Aussaat betrugen die Kohlensäureverluste der 4 Kolben:

1.54 1.85 2.69 3.58 Gr.

Die Flüssigkeit des ersten Gährkolbens wurde nun von der Hefe abgegossen, der Alkohol durch Kochen verjagt, das ursprüngliche Volumen durch Zusatz von Wasser wieder hergestellt und zu der *Mucor*-Hefe des Gährkolbens zurückgegeben. Nach Verlauf von 12 Tagen fand keine Gewichtsabnahme statt. Die *Mucor*-Hefe war also durch den Alkohol, den sie selbst erzeugt hatte, getödtet worden. Der Alkoholgehalt der Gährflüssigkeit betrug wenig über 3 Gewichtsprocente.

Nach Verlauf von 12 Tagen wurde die, wie oben angegeben, von Alkohol befreite und auf ihr ursprüngliches Volumen gebrachte Flüssigkeit mit einer frischen Aussaat versehen. Bald darauf trat von Neuem energische Gährung ein.

Aus diesen Versuchen ergiebt sich, dass die *Mucor*-Hefe im Grossen nur da Verwendung finden könnte, wo die Gährflüssigkeiten weniger als 7 pCt. Zucker enthalten.

Für die Weingährung ist desshalb die *Mucor*-Hefe absolut unbrauchbar. —

Um den Einfluss der Menge der stickstoffhaltigen Nährstoffe auf den Verlauf der Gährung kennen zu lernen, wurde folgender Versuch angestellt.

Es wurden 3 Kolben beschickt mit

Wasser	150 CC.
Rohrzucker	6 Gr.
phosphors. Kali	0.2 -
schwefels. Magnesia	0.1 -

ausserdem erhielt der erste Kolben 0.2, der zweite 0.1, der dritte 0.05 Gr. Pepsin.

Nach 4 Monaten betrugen die Kohlensäureverluste

2.28 1.92 1.50 Gr.

Hieran schliesst sich folgender Versuch:

Es wurden 4 Kolben mit Traubenmost [1]) beschickt und den 3 letzten Kolben Zusätze gegeben:

	a	*b*		*d*
CC. Most	100	100	100	100
Invertzucker	18.2	18.2	18.2	18.2 Gr.
Zusätze:				
phosphors. Kali		0.8		0.8
schwefels. Magnesia		0.4		0.4
Pepsin			0.8	0.8

[1]) Der Traubenmost war durch Erhitzen zum Sieden conservirt worden, wobei ein Theil der stickstoffhaltigen Körper sich ausscheidet.

Nach 5 Tagen betrugen die Kohlensäureverluste

	0.27	0.42	0.60	0.01

Nach 6 Wochen

	2.04	2.49	3.89 (?)	3.61

Ein weiterer Versuch wurde mit durch Wasser verdünntem Traubenmost in 4 Kolben gemacht, von denen die 3 letzten Zusätze erhielten:

	a	*b*	*c*	*d*
CC. verdünnten Most	150	150	150	150
Invertzucker	7.2	7.2	7.2	7.2 Gr.
Zusätze:				
phosphors. Kali		0.27		0.27
schwefels. Magnesia		0.14		0.14
Pepsin			0.27	0.27

Nach 17 Tagen betrugen die Kohlensäureverluste

	1.21	1.05 [1]	2.11	2.49

Bei dem Kolben *d* fanden nach 17 Tagen, bei dem Kolben *c* nach 24 Tagen nur noch unbedeutende Gewichtsabnahmen statt, während *b* und *a* noch langsam fortgohren.

Anstatt Pepsin lässt sich saures weinsaures Ammoniak [2]) verwenden:

2 Kolben wurden beschickt mit je 150 CC. 4 procentiger mit Mineralsubstanzen versehener Rohrzuckerlösung; ausserdem erhielt der erste 0.2 Gr. Pepsin, der zweite 0.4 Gr. saures weinsaures Ammoniak.

Die Gährung im zweiten Kolben verlief im Anfang langsam, holte aber schliesslich die des ersten Kolbens nahezu ein.

Die Kohlensäureverluste betrugen nach 4 Monaten

2.38	2.25 Gr.

Die Menge Pilzsubstanz, die sich auf 100 Gr. vergohrenen Invertzucker bildet, wurde gefunden zu 1.93 Gr. Die Menge wird schwanken je nach dem mehr oder weniger vollkommenen Abschluss von Luft. Bei freiem Luftzutritt bildet sich ausser der Hefe viel Mycelium, und das Gewicht der gebildeten Pilzsubstanz ist alsdann beträchtlich grösser.

Die *Mucor*-Hefe enthält 2.2 pCt. mit Aether ausziehbarer Fettsubstanz.

Die Bildung von Bernsteinsäure bei der *Mucor*-Gährung ist leicht nachzuweisen. Man dampft die vergohrene Flüssigkeit auf dem

---

[1]) Der Kolben *b* fing etwas später als die übrigen zu gähren an. Der Vergleich der Kohlensäureverluste nach einer bestimmten Zeit ist streng genommen nur erlaubt, wenn die Gährung in allen Kolben gleichzeitig beginnt; tägliche Wägungen von der Zeit der Aussaat an geben hierüber Aufschluss.

[2]) Das saure Salz ist wohl dem neutralen vorzuziehen, um das mögliche Auftreten von *Schizomycetes* zu verhüten.

Wasserbad ein und behandelt den Rückstand wiederholt mit Aether. Die ätherische Lösung setzt beim Verdunsten Krystalle ab. Diese Substanz schmilzt bei 181° C. (der Schmelzpunkt der Bernsteinsäure wird zu 180° C. angegeben), und lässt sich sublimiren. Das neutrale Ammoniaksalz gibt mit neutralem Eisenchlorid einen braunrothen Niederschlag Ein Theil der Substanz wurde in das Silbersalz verwandelt. 0.2211 Gr. Silbersalz gaben 0.1423 Gr. Silber. Daraus berechnet sich 64.36 pCt. Ag; die Theorie verlangt 65.06 pCt.

Dagegen ist der Nachweis der Bildung oder der Abwesenheit von Glycerin schwieriger; er ist mir bis jetzt nicht gelungen, hauptsächlich deswegen, weil es schwierig ist, allen Zucker vollständig zur Vergährung zu bringen.

Bei einem Versuch, Glycerin genau nach der von Pasteur angegebenen Methode quantitativ zu bestimmen, wurde eine syrupartige Substanz erhalten, die jedoch Fehling'sche Lösung stark reducirte, mit conc. Schwefelsäure übergossen, sich schwärzte und schwefelige Säure entwickelte. Ob sie ausser Zucker Glycerin enthielt, konnte ich nicht ermitteln. Es wurde versucht, etwa vorhandenes Glycerin durch wiederholtes Destilliren mit Wasser vom Zucker zu trennen, jedoch mit negativem Resultat.

Auffallend ist das Verhältniss des Alkohols zur Kohlensäure bei der *Mucor*-Gährung, das übrigens ziemlich schwankt je nach dem mehr oder weniger vollständigen Abschluss von Luft. Es wurde im Mittel aus 9 Bestimmungen das Verhältniss des Alkohols zur Kohlensäure gefunden wie 100 zu 123.1, während für die Bierhefe Pasteur das Verhältniss 100 zu 96.3 angiebt.

Das Destillat der *Mucor*-Gährung, mit Silberlösung und wenig Ammoniak versetzt, giebt beim Erwärmen einen Silberspiegel, enthält also kleine Mengen Aldehyd.

Dextrin, Inulin und Milchzucker werden von *Mucor Mucedo* nicht in alkoholische Gährung versetzt.

Ueber weitere Versuche, mit denen ich über *Mucor*-Gährung nach verschiedenen Richtungen beschäftigt bin, werde ich seiner Zeit berichten.

Anhang.

Bemerkungen über die Quellen der Wärme, die bei der alkoholischen Gährung frei wird [1]).

Die Wärme, die bei der alkoholischen Gährung frei wird, stammt aus Quellen verschiedener Art.

Die Hauptmenge der frei werdenden Wärme rührt her von der

[1]) Vergl. Ann. d. Oenologie Bd. II, S. 428—431.

Differenz der chemischen Spannkräfte, einerseits des Zuckers, andrerseits der Körper, in die der Zucker zerfällt.

Ein anderer Theil rührt her von der Wärmemenge, die frei wird durch die Mischung des entstehenden Alkohols mit Wasser, und zwar ist dieser Theil nicht unbeträchtlich.

Wie gross ferner die Wärmeänderungen sind, die durch die Vermehrung des Gährungspilzes verursacht sein können, wobei vermuthlich Wärme absorbirt wird, dafür haben wir keinen Anhaltspunkt.

Sodann ist zu berücksichtigen, dass ein Theil der frei werdenden Wärme in äussere Arbeit umgesetzt wird, indem die entweichende Kohlensäure den Luftdruck überwindet.

Bei der Vergährung einer 18 procentigen Zuckerlösung beträgt die Temperaturerhöhung (mit Berücksichtigung einer Correktion für die durch Leitung und Strahlung abgehende Wärme) etwa 21° C.

Die Temperaturerhöhung, die durch die Mischung von Alkohol mit Wasser verursacht wird, beträgt für eine Alkoholmischung, die einer 18 procentigen Zuckerlösung entspricht, etwa 5° C., also nahezu den vierten Theil der Gesammttemperaturerhöhung.

---

18. C. Schorlemmer: Ueber die Oenanthylsäure.

(Eingegangen am 20. Jan.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Durch Oxydation des aus normalem Heptan dargestellten primären Heptylalkohols erhielt ich eine Heptylsäure, von der ich angab, dass sie identisch sei mit der Oenanthylsäure [1]). Später hat Franchimont aus primärem Hexylalkohol eine Heptylsäure synthetisch dargestellt [2]), und in seiner ausführlichen Abhandlung erwähnt er meiner Angabe und sagt darüber folgendes [3]):

„Da Schorlemmer keine weiteren Eigenschaften als den Siedepunkt angiebt und keine anderen Derivate als das Baryumsalz dargestellt zu haben scheint, so ist eine Vergleichung eigentlich sehr schwer, und ich halte es in diesem Falle wenigstens für zu gewagt, beide Säuren für identisch zu erklären, obgleich es sehr leicht möglich und selbst nicht unwahrscheinlich ist, dass sie es sind. Bei der Oxydation des Ricinusöls mit Salpetersäure entsteht, den vielen Angaben nach, eine ganze Reihe von Säuren, und es scheint vom Concentrationsgrade der angewandten Salpetersäure, von der Temperatur und der Dauer der Einwirkung abzuhängen, welche dieser Säuren man in grösserer Quantität erhält; die Möglichkeit existirt hier also (denn Tilley hat

[1]) Ann. Chem. Pharm. 161, 263.
[2]) Diese Berichte V, 786.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 165, 287.

auch Capronsäure gefunden), dass man ein Gemenge bekommt, das den gefundenen Siedepunkt hat (man denke nur an die Butteressigsäure), und dann scheint mir die Aehnlichkeit des Baryumsalzes mit dem entsprechenden Salze der Heptylsäure nicht Grund genug, auf die Identität der beiden Säuren zu schliessen."

Ich hätte allerdings nicht gewagt, beide Säuren für identisch zu erklären, wenn ich meine Oenanthylsäure in einer solch rohen Weise dargestellt hätte. Ich erhielt sie aber durch Oxydation von reinem Oenanthol mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure und glaube annehmen zu dürfen, dass die so dargestellte Säure kein Gemenge, sondern eine reine Verbindung war. Bei der Bestimmung der Siedepunkte war nicht der ganze Quecksilberfaden in Dampf; eine Correctur wurde aber unterlassen, da beide genau unter denselben Bedingungen ermittelt wurden, und es sich nur um eine genaue Vergleichung handelte. Beide Säuren sieden bei derselben Temperatur; sie haben den nämlichen schwachen Talggeruch, und beide geben Baryumsalze, welche gleiche Krystallform und gleiche Zusammensetzung haben. Ich glaube daher, dass es kaum zu gewagt war, beide für identisch zu erklären.

Schon vor einiger Zeit habe ich eine grössere Menge von Oenanthylsäure dargestellt, verwandte aber dazu kein reines Oenanthol, sondern das rohe Produkt, wie es durch trockene Destillation von Ricinusöl erhalten wird. Die Oxydation desselben lieferte ein Gemenge, das neben viel Oenanthylsäure eine kleine Menge niedriger siedender Säuren und eine grössere Menge höher siedender enthielt; doch war es leicht, daraus reine Oenanthylsäure abzuscheiden. Dieselbe siedet bei einem Barometerstand von 757^{mm} bei 222^0—224^0 (corrigirt) und erstarrt in einer Kältemischung zu einer aus Spiessen und Blättern bestehenden Masse, welche bei — 10^0 5 erstarrt und bei genau derselben Temperatur wieder schmilzt und demnach in diesen Eigenschaften mit Franchimont's Heptylsäure übereinstimmt. Eine Untersuchung der Salze wird wohl die Frage der Identität der zwei Säuren entscheiden.

Was endlich die Heptylsäure aus Heptan betrifft, von der ich nur eine kleine Menge besitze, so ist es mir bis jetzt nicht gelungen, dieselbe zum Erstarren zu bringen. Leider ist die Darstellung einer grösseren Quantität eine langwierige Aufgabe; sobald ich Gelegenheit habe, werde ich aber mehr davon darstellen, um sie mit der Oenanthylsäure genauer zu vergleichen.

19. S. Grucarevič und V. Merz: Zur Synthese der Ketone. (Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 27. Januar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Erhitzt man Chlorbenzoyl und Naphtalin mit Metallen wie Eisen oder Zink, so entweichen Ströme von Salzsäure. Aus der Reactionsmasse wurden durch fraktionirte Destillation, Umkrystallisiren aus Aether-Weingeist etc. beträchtliche Quanta des sehr schön krystallisirten α-Naphtylphenylketons erhalten. Schmelzpunkt 75°. (Dieser Körper war schon früher von Herrn Kollarits und dem Einen von uns nach dem S. 447, V, d. Ber. geschilderten Verfahren u. A. aus α-Naphtoesäure und Benzol erhalten worden. Ueber diese wie analoge andere Synthesen bald ein Näheres.)

Wir haben uns überzeugt, dass nach dem Prinzip der angeführten Synthesen auch andere Ketone erhältlich sind und werden später darüber berichten.

Zürich, Januar 1873.

---

20. Arno Behr und W. A. van Dorp: Ueber Acenaphton und Naphtalsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Behr.)

Bei der Verarbeitung grösserer Mengen Steinkohlentheers gelangten wir durch oft wiederholte fractionirte Destillation der zwischen 250° und 300° siedenden Antheile in den Besitz bedeutender Mengen reinen Acenaphtens. Ueberlässt man die am besten von 5° zu 5° aufgefangenen Destillate der Ruhe an einem kalten Orte, so krystallisiren aus den Fractionen von 265° bis 280° harte, flache Prismen genau in der von Berthelot[1]) angegebenen Art aus, welche vom anhängenden Oel befreit und in heissem Alkohol gelöst beim Erkalten in langen Nadeln anschiessen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 94 bis 96°; sie sieden bei 267—269° (uncorrigirt).

Von einem Gemisch von $K_2 Cr_2 O_7$ und verdünnter $H_2 SO_4$ wird das Acenaphten beim Erhitzen sehr energisch angegriffen; nach dreistündigem Kochen ist der Kohlenwasserstoff verschwunden, und beim Filtriren bleibt ein röthliches Pulver zurück, das man zur Reinigung am besten zuerst mit Alkohol auskocht und dann der Sublimation unterwirft. Man erhält dann breite, gezackte, oft noch etwas röthlich gefärbte Blättchen, die bei 266° schmelzen. Sie lösen sich in Alkalien beim Kochen und Säuren fällen aus dieser Lösung weisse,

---

[1]) Jahresber. f. 1867, 594.

zarte Nadeln, deren Schmelzpunkt ebenfalls bei 266° liegt. Dieses Oxydationsprodukt des Acenaphtens ist eine zweibasische Säure von der Formel $C_{12}H_8O_4$, von deren Salzen wir bis jetzt das Kalium- und Baryumsalz untersucht haben.

Eine Analyse der mit HCl aus der alkalischen Lösung gefällten, im Vacuum getrockneten Säure ergab:

	Gefunden.	Berechnet für $C_{12}H_8O_4$.
C	66.70	66.66
H	3.80	3.70

Beim Erhitzen auf 140—150° verliert die Säure, ohne zu schmelzen, allmählig ein Molekül Wasser.

	Gefunden.	Berechnet.
H_2O	8.38	8.33

Die Zusammensetzung der bei 140° getrockneten Substanz entsprach der Formel $C_{14}H_6O_3$.

	Gefunden.	Berechnet.
C	72.12	72.73
H	3.08	3.03

Kocht man die Säure mit der berechneten Menge K_2CO_3, so fallen auf Zusatz von Alkohol aus der Lösung perlmutterglänzende Blättchen, die unter der Luftpumpe getrocknet beim Erhitzen auf 170° allmählig 2½ Molekül Wasser entweichen liessen.

	Gefunden.	Berechnet für $C_{12}H_6O_4K_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$.
H_2O	13.42	13.35
K	22.70	23.15

Fällt man das Kalisalz mit $BaCl_2$, so erhält man compacte, glänzende Blättchen. Im Vacuum getrocknet, halten sie ein Molekül Wasser zurück, das bei 160° entweicht.

	Gefunden.	Berechnet für $C_{12}H_6O_4Ba + H_2O$.
H_2O	5.01	4.88

Die Analyse des Salzes ergab:

	Gefunden.		Berechnet.
C	38.88	—	39.02
H	2.31	—	2.17
Ba	37.31	37.10	37.13

Dampft man das Ca Salz der Säure mit überschüssigem Kalkhydrat ein und destillirt das Gemisch, so erhält man in erheblicher Menge ein festes Destillat von dem charakteristischen Geruch des Naphtalins. Beim Sublimiren erhält man weisse, durchsichtige Blättchen, die bei 81° schmelzen und mit Pikrinsäure die charakteristi-

schen gelben Nadeln der Naphtalinpikrinsäure geben. Die Analyse zeigte, dass die Substanz nahezu reines Naphtalin war.

	Gefunden.	Berechnet für $C_{10}H_8$.
C	93.08	93.75
H.	6.42	6.25

Aus diesen Versuchen folgt, dass unsere Säure eine Naphtalinbicarbonsäure $C_{10}H_6\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix}$ ist; sie theilt mit der Phtalsäure die Eigenschaft leicht in ihr Anhydrid überzugehen. Dieser Umstand, so wie die gleich zu erwähnenden Synthesen des Acenaphtens, welche für die von diesem Kohlenwasserstoff sich ableitende Naphtalinbicarbonsäure die 1.2 Stellung der Carboxylgruppen sehr wahrscheinlich machen, bestimmen uns, dieselbe Naphtalsäure zu nennen.

Hervorzuheben ist noch die Eigenthümlichkeit, welche die Naphtalsäure zeigt, ohne zu schmelzen Wasser abzugeben und in ihr bei 266° schmelzendes Anhydrid überzugehen.

Von der schon bekannten, von Darmstädter und Wichelhaus[1]) aus einem Bicyannaphtalin dargestellten Naphtalinbicarbonsäure ist unsere Säure, wie aus dem Vergleich der Eigenschaften hervorgeht, durchaus verschieden.

Das Acenaphten ist zuerst von Berthelot durch Einwirkung von Aethylen auf Naphtalin in der Rothgluth dargestellt, später fand er es im Steinkohlentheer[2]) und beschrieb einige seiner Derivate. Die von ihm aufgestellte Formel $C_{12}H_{10}$ ist von Gräbe[3]) durch eine Dampfdichtebestimmung bestätigt worden. In neuester Zeit haben Berthelot und Bardy[4]) beim Durchleiten des von Fittig und Remsen[5]) synthetisch dargestellten Aethylnaphtalins durch glühende Röhren ebenfalls Acenaphten erhalten.

Nach diesen Darstellungsweisen konnte man das Acenaphten entweder als Vinylnaphtalin $C_{10}H_7CH{=}CH_2$, oder auch als einen Kohlenwasserstoff von der Constitution $C_{10}H_6\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}$ betrachten. Zu Gunsten der ersteren Formel sprach noch die Entstehung des Styrols aus dem Aethylbenzol in der Rothgluth[6]). Unsere Versuche stellen es jedoch fest, dass das Acenaphten nicht dem Styrol analog zu-

[1]) Ann. d. Ch. u. Ph. 152, 309.
[2]) Jahresber. f. 1867, 594.
[3]) Diese Berichte 1872, 15.
[4]) Diese Berichte 1872, 534.
[5]) Ann. d. Ch. u. Ph. 155, 112.
[6]) Zeitschr. f. Chemie 1868, 588.

sammengesetzt ist, sondern die Constitution $C_{10}H_6\left\langle\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\right.$ hat, und zwar werden die beiden CH_2 Gruppen eine benachbarte Stellung einnehmen, wie es die von Berthelot ausgeführten Synthesen wahrscheinlich machen; für diese Stellung spricht auch die Analogie, welche die Naphtalsäure in ihren Eigenschaften mit der Phtalsäure zeigt.

So weit waren wir in unserer Untersuchung fortgeschritten, als Hr. Fittig uns mittheilte, dass er in Gemeinschaft mit Hrn. Meyer ebenfalls über das Acenaphten arbeite. Angefangene Versuche, diesen Kohlenwasserstoff auch nach anderen Richtungen hin zu untersuchen, haben wir deshalb fallen lassen; wir werden uns auf das weitere Studium der Naphtalsäure beschränken und nur noch das Verhalten des Acenaphtens bei der Reduction in den Kreis unserer Betrachtungen ziehen.

Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

---

21. C. Graebe: Ueber das Verhalten der Chinone beim Erhitzen mit Natronkalk.

(Eingegangen am 1. Februar.)

Das Chinon des dem Anthracen isomeren Kohlenwasserstoffs, den ich vor einiger Zeit beschrieben habe, liefert beim Schmelzen mit Aetzkali neben hydrochinonartigen Verbindungen reichliche Mengen von Diphenyl. Diese Beobachtung veranlasste mich, dasselbe mit Natronkalk zu glühen, in der Hoffnung, dass bei Anwendung dieser Substanz die Reaction sich leichter und bequemer ausführen lasse. Der Versuch hat diese Erwartung bestätigt, indem ich fast die theoretische Ausbeute an Diphenyl erhielt.

In Folge dieses Resultats habe ich auch die Chinone von Anthracen, Chrysen und Pyren derselben Behandlung unterworfen und bin durch diese Untersuchung zur Ansicht gelangt, dass das Verhalten derselben gegen Natronkalk geeignet ist, um näheren Einblick in die Constitution dieser Kohlenwasserstoffe zu erlangen, wie sich dies wohl schon aus folgender vorläufiger kurzer Notiz ergeben wird.

Für den neuen Kohlenwasserstoff, $C_{14}H_{10}$, den Ostermayer und Fittig, sowie Glaser und ich unabhängig von einander in dem Steinkohlentheer aufgefunden haben, hat Hr. Fittig, wie er mir brieflich mitgetheilt hat, den Namen Phenanthren gewählt, um an die Beziehungen zu Diphenyl und die Isomerie mit Anthracen zu erinnern. Ich schliesse mich dieser Bezeichnung an und werde sie schon in dieser Notiz benutzen. Das Chinon dieses Kohlenwasserstoffs wurde mit etwa der fünfzehnfachen Menge Natronkalk gemischt in eine Ver-

brennungsröhre gebracht, eine Schicht von reinem Natronkalk vorgelegt und dann stark über Gas geglüht. In dem vorderen kalten Theile der Röhre setzte sich ein krystallinisch erstarrender, rothgefärbter Körper an, während freier Wasserstoff auftrat. Der Destillation unterworfen ging das erhaltene Produkt fast vollständig beim Siedepunkt des Diphenyls über, während die rothgefärbte Beimengung zurückblieb. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt wurde dasselbe in Blättchen erhalten, die bei 70° schmolzen, den characteristischen Geruch des Diphenyls besassen und bei der Analyse Zahlen gaben, die genau der Formel, $C_{12} H_{10}$ entsprechen. Die Reaction ist eine sehr glatte. Bei Anwendung von 2 grm. Phenanthrenchinon wurde etwas über 1.3 des fast nur aus Diphenyl bestehenden Produkts erhalten, während die Rechnung 1.48 verlangt. Durch folgende Gleichung lässt sich dieselbe veranschaulichen:

$$C_{12} H_8 \begin{matrix} \cdots C \cdots O \\ \| \\ \cdots C \cdots O \end{matrix} + 4\,NaOH = C_{12} H_{10} + 2\,Na_2 CO_3 + 2\,H.$$

Das in geringer Menge auftretende, höhersiedende Nebenprodukt ist vermuthlich mit dem von Ostermayer und Fittig aus der Diphensäure erhaltenen Aceton $\begin{matrix} C_6 H_4 \\ C_6 H_4 \end{matrix} > CO$ identisch.

Obige Reaction beseitigt jeden Zweifel an der Richtigkeit der von Ostermayer und Fittig ausgesprochenen Ansicht, dass das Phenanthron sich vom Diphenyl herleitet. Sie scheint mir deshalb von Wichtigkeit zu sein, weil die genannten Chemiker nach ihrer letzten Mittheilung weder aus der Diphensäure, noch aus dem oben erwähnten Aceton Diphenyl erhalten konnten.

Ich schliesse mich nach diesem Ergebniss der Ansicht der HH. Ostermayer und Fittig in Bezug auf die Constitution des Phenanthrens im Allgemeinen an, ohne jedoch jetzt schon ganz soweit wie dieselben zu gehen. Mir scheint vorläufig aus den bekannten Thatsachen sich nur folgende Formel herleiten zu lassen:

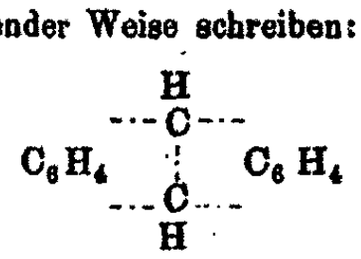
$$C_{12} H_8 \begin{matrix} \cdots CH \\ \| \\ \cdots CH \end{matrix}$$

nach der also das Phenanthren Diphenyl ist, in dem zwei Atome Wasserstoff durch die zweiwerthige Gruppe, $\cdots C \equiv CH \cdots$, ersetzt sind. Doch ist es ferner wohl kaum zweifelhaft, dass man sie weiter so wird auflösen dürfen, dass in jedem der Benzolkerne die Seitenketten eingetreten sind, das Phenanthren demnach als

$$\begin{matrix} C_6 H_4 \cdots CH \\ \vdots \qquad \vdots \\ C_6 H_4 \cdots CH \end{matrix}$$

zu betrachten ist. Ob aber die Seitenketten zu der Bindungsstelle der beiden Phenylgruppen die Stellung 1.2 haben, und ihm dann die aufgelöste Formel zukommt, die ich in Gemeinschaft mit Liebermann für die wahrscheinlichste Anthracenformel hingestellt hatte, ist so lange nicht zu entscheiden, als nicht Thatsachen, wie beim Anthracen, von dem sich Derivate wie das Oxyanthrachinon und das Alizarin in Phtalsäure verwandeln lassen, vorliegen. Das Einzige, was sich für diese weitgehende Ansicht über die Constitution des Phenanthrens anführen lässt, ist die Aehnlichkeit des Verhaltens mit Naphtalin, welche ihm wohl richtiger wie dem Anthracen die dritte Stelle in der Reihe, Benzol, Naphtalin etc., anweist.

Anthrachinon in derselben Weise wie vorher beschrieben mit Natronkalk geglüht, lieferte als Hauptprodukt der Reaction Benzol, dem nur eine relativ sehr geringe Menge Diphenyl beigemengt war, wie es bei der Darstellung von Benzol aus benzoesaurem Kalk der Fall ist. Da bei dem Chinon des Phenanthrens kein Benzol auftrat, so spricht dieses Verhalten jedenfalls dafür, dass in dem Anthracen die beiden Benzolkerne nicht direct verbunden sind. Es liefert diese Reaction daher auch analytisch einen Beweis für die Ansicht, die van Dorp kürzlich aus seiner neuen, schönen Anthracensynthese hergeleitet hat, dass dem Anthracen nicht die erste, sondern die zweite der von Liebermann und mir aufgestellten Anthracenformeln zukommt. Wir hatten bei Abfassung unserer ausführlichen Abhandlung, wie in derselben angegeben, damals die erstere der zweiten vorgezogen, weil die von Berthelot beobachtete Synthese aus Styrol und Benzol sich einfacher durch dieselbe erklären lässt, während die Synthese aus Benzylchlorid oder Toluol beiden gleich gut entspricht. Heute halte ich die zweite Formel sowohl auf Grund der van Dorp'schen Synthese wie in Folge des Vergleichs des Verhaltens von Phenanthren und Anthracen für wahrscheinlicher. Am einfachsten lässt sich diese Anthracenformel dann in folgender Weise schreiben:



Hier bei dem Anthracen kann man nun gestützt auf die Phtalsäurebildung soweit gehen, dass man dieselbe näher dahin auflöst, dass wenigstens in einem der Benzolkerne die Seitenketten die Stellung 1.2 haben. Ob dies auch in dem zweiten der Fall ist, bleibt noch zu beweisen übrig, ist mir aber wahrscheinlich.

Dass die Sauerstoffatome im Anthrachinon die Wasserstoffatome der Seitenketten vertreten, wie dies der früheren Ansicht von Liebermann und mir, nach der sie im mittleren Kern enthalten sind,

entspricht, erhält durch obige Reaction ebenfalls eine Stütze. Die Bildung des Benzols aus Anthrachinon lässt sich dann durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_6H_4 \begin{matrix} C \\ \\ C \end{matrix} O_2 C_6H_4 + 4NaOH = 2C_6H_6 + Na_2CO_3$$

Das Anthrachinon verhält sich demnach wie ein Doppelaceton $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} C_6H_4$ und es ist nicht unmöglich, dass die Bildung einer derartigen Verbindung durch Umlagerung der Zersetzung vorangeht, was in analoger Weise auch bei dem Phenanthren denkbar ist.

Nach diesen Resultaten war zu erwarten, das auch durch Erhitzen der Chinone von Chrysen und Pyren Zersetzungsprodukte erhalten würden, die einen besseren Einblick wie die bekannten Thatsachen in Betreff der Constitution dieser Kohlenwasserstoffe gestatten. Leider standen mir von beiden Körpern augenblicklich nur sehr geringe Mengen in reinem Zustand zu Gebot, doch habe ich mich mit Hülfe derselben überzeugt, dass meine Erwartung sich rechtfertigen wird. Das Crysochinon lieferte, wenn auch nicht so glatt wie es beim Phenanthrenchinon der Fall war, einen Kohlenwasserstoff. Ich erhielt aus 3 grm. etwa 1 grm. eines festen Körpers, der mindestens höher wie 340° siedet, aus Alkohol in Blättchen krystallisirt und bei der Analyse Zahlen gab, die am Besten mit der Formel $C_{16}H_{12}$ stimmen. Da es mir bei der geringen Menge nicht möglich war, durch Analyse der Pikrinsäureverbindung, welche sich schwer rein erhalten lässt, oder durch Dampfdichtebestimmung die Moleculargrösse zu controliren, so muss ich mich heute darauf beschränken, mitzutheilen, dass aus dem Chrysochinon beim Erhitzen mit Natronkalk in ziemlich reicher Menge ein Kohlenwasserstoff entsteht, den ich bisher mit keinem bekannten in Uebereinstimmung bringen kann. Sollte sich die Formel $C_{16}H_{12}$ bestätigen, so würde die Reaction beim Chrysen wie beim Phenanthren verlaufen. Ich hoffe bald im Stande zu sein, nähere Mittheilungen über obigen Kohlenwasserstoff zu machen.

Beim Pyren habe ich bisher nur qualitativ die Bildung eines festen Körpers unter denselben Umständen constatirt.

Königsberg, 30. Januar 1873.

22. B. Aronheim: Synthese des Naphthalin.

(In der Sitzung vorgetragen vom Verfasser.)

Als ich kürzlich (diese Berichte V, S. 1806) über die Synthese des Phenylbutylen berichtete, erwähnte ich schon, dass das Bromid desselben mit alkoholischem Kali unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure ein Produkt liefert, das damals noch nicht bromfrei erhalten war, in dem jedoch ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{10}$ zu suchen war, der nach der Bildungsgleichung

$$C_{10}H_{12}Br_2 - 2HBr = C_{10}H_{10}$$

entstehen musste.

Derselbe musste dann die procentische Zusammensetzung des Naphtalinhydrür besitzen und verdiente deshalb unser Interesse. Ueber diesen Kohlenwasserstoff werde ich die speciellen Angaben demnächst machen. Noch ist die Untersuchung über ihn nicht abgeschlossen.

Leitet man jedoch das Bromid des Phenylbutylen in Dampfform über schwachrothglühenden Aetzkalk, so erhält man unter kaum merklicher Verkohlung fast quantitativ ein ölförmiges Destillat, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt und durch Analyse, Schmelzpunktbestimmung, Pikrinsäureverbindung, Sublimationsform und charakteristischen Geruch als Naphtalin erkannt wurde.

Seine Bildung aus dem Phenylbutylenbromid verläuft nach folgender Gleichung

$$C_{10}H_{12}Br_2 - 2HBr - H_2 = \underset{\text{Naphtalin}}{C_{10}H_8}$$

Das entweichende Gas wurde als Wasserstoffgas erkannt. In derselben Weise entstand das Naphtalin bei Anwendung des oben erwähnten Rohproduktes der Einwirkung von alkoholischem Kali auf das Phenylbutylenbromid.

Hier würde die Bildung derselben nach der Gleichung

$$C_{10}H_{10} - H_2 = C_{10}H_8$$

vor sich gehen.

Da das Phenylbutylenbromid synthetisch dargestellt wurde, und die Naphtalinbildung aus demselben sich glatt vollzieht, so ist die Synthese des Naphtalin hierdurch erreicht.

Will man sich eine Vorstellung über den inneren Vorgang bei diesen Reactionen machen, so ist es vorher nöthig, sich über die Constitution des im Phenylbutylen enthaltenen Allylrestes eine bestimmte Auffassung zu bilden. Mag man jedoch dem Allyljodid irgend eine der vorgeschlagenen Formeln geben, immer ist der Prozess leicht zu erklären, so lange es als Jodid eines primären Alkohols betrachtet wird.

Da bislang keine dieser Anschauungen allgemein als richtig anerkannt ist, will ich mich darauf beschränken, die Erklärung des Vorganges mit Zugrundelegung der gebräuchlichsten Formel für die Constitution des Allyljodids durchzuführen. Der Verlauf desselben geht dann in folgenden drei Phasen vor sich.

$$\text{I. } \underset{\text{Benzylchlorid}}{C_6H_5 . CH_2 . Cl} + \underset{\text{Allyljodid}}{J . CH_2 . CH : CH_2} + Na_2$$
$$= \underset{\text{Phenylbutylen}}{C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH : CH_2} + NaCl + NaJ$$

$$\text{II. } C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . CH : CH_2 + Br_2$$
$$= C_6H_5 . CH_2 . CH_2 . \underset{Br}{CH} . \underset{Br}{CH_2}$$

$$\text{III. } C_6H_5 . \underset{H}{CH} . \underset{H}{CH} . \underset{Br}{CH} . \underset{Br}{CH_2} - 2HBr - H_2 = \underset{\text{Naphtalin}}{C_{10}H_8}$$
$$= C_6\underline{H_4 . CH : CH . CH : CH}$$

Berlin, Organ. Laboratorium der Gewerbeakademie.

C. Rammelsberg: 1) Ueber Cer-Verbindungen (vorgetragen in der Sitzung vom Verf.; werden demnächst erscheinen.)
2) Ueber Phosphorwasserstoff.

Correspondenzen.

23. A. Henninger, aus Paris 27. Januar 1873.

Academie, Sitzung vom 13. Januar.

Die HH. L. Troost und P. Hautefeuille vergleichen die Umwandlung des flüssigen Phosphors in rothen Phosphor einerseits und des Phosphordampfes in rothen Phosphor andererseits mit der Umwandlung der flüssigen Cyansäure in Cyamelid und des Cyansäuredampfes in Cyanursäure. Wie bei diesen Erscheinungen unterscheiden sie auch beim Phosphordampfe Maximal- und Transformations-Spannung und suchen dieselben durch directe und indirecte Methoden zu bestimmen. Sie finden:

Temper.	Maximalspannung: directe Methode.	Maximalspannung: indirecte Methode.	Transformations-spannung.
360°	3.2 Atmosph.	3.2 Atmosph.	0.6 Atmosph.
440°	7.5 -	7.3 -	1.75

Die ersten Zahlen wurden einfach dadurch erhalten, dass man den Druck direct bestimmte, der erforderlich, um rasch auf die entsprechende Temperatur erhitzten Phosphor am Sieden zu verhindern; die zweiten durch Bestimmung der Phosphormenge, die sich in einem bestimmten Raume verflüchtigen kann (es wurde dabei Rücksicht auf den gebildeten amorphen Phosphor genommen); endlich die dritte

durch Bestimmung der Phosphormerge, welche nach langem Erhitzen in einem bestimmten Raume dampfförmig bleibt.

Die HH. F. Bajault u. Roche entkohlen das Gufseisen und verwandeln es direkt in Stahl, indem sie dasselbe in geschmolzenem Zustande mit einer gewissen Menge reichen Eisenerzes vermischen, dann in geeignete Formen giessen und die Barren mit ihrer Hülle in einem Ofen während längerer Zeit zur hellen Rothgluth erhitzen. Nach der Entkohlung schmelzen sie die Masse im Tiegel oder Flammenofen zusammen.

Hr. Melsens hat beobachtet, dass Chlorgas und schweflige Säure sich bei Abschluss des Lichtes zu Chlorsulfuryl $SO_2 Cl_2$ verbinden, wenn man das Gemenge in Eisessig oder über gereinigte Holzkohle streichen lässt. Im ersterem Falle bilden sich gleichzeitig gechlorte Essigsäuren.

Gereinigte Holzkohle kann unter günstigen Umständen fast ihr Gewicht Chlorgas absorbiren; die Absorption ist von bedeutender Wärmeentwicklung begleitet. Lässt man in der Kälte Wasserstoffgas über diese Kohle streichen, so bildet sich selbst bei völligem Lichtabschlusse Chlorwasserstoff, der mit überflüssigem Chlor gemengt entweicht; gleichzeitig sinkt die Temperatur bedeutend (um 20° bei Anwendung von 50 Grm. Kohle.

Mit Chlor beladene Kohle zersetzt Wasser unter Bildung von Salzsäure und Kohlensäure.

Hr. Berthelot hat seine Untersuchungen über die Statik der Salzlösungen fortgesetzt. Er stellt allgemein auf: das Salz, dessen Bildung die grösste Wärmemenge entwickelt, bildet sich jedesmal, wenn die Salze, welche es erzeugen können, sich in der Flüssigkeit in partieller Zersetzung befinden.

Hr. Prunier hat die polymeren Kohlenwasserstoffe, welche neben Propylen bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf Brompropylen entstehen, untersucht. Das erhaltene flüssige Produkt fing bei der Destillation bei 70° an zu sieden; ein geringer Theil ging bis 80°, er besteht aus Dipropylen 2 ($C^3 H^6$). Die Temperatur stieg stetig, und zwischen 330—340° ging ungefähr $\frac{1}{3}$ des Produkts über. Diese Portion ergab bei der Analyse Zahlen, welche der Formel $C^n H^{2n}$ entsprechen; Hr. Prunier betrachtet diesen Körper als Hexapropyplen 6($C^3 H^6$). Endlich über 350° bleiben dickflüssige Massen, welche nicht weiter untersucht wurden.

Die HH. Forquignon und A. Leclerk beschreiben einen Apparat zur Erzielung hoher Temperaturen mittelst Leuchtgas.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 17. Januar.

Hr. Gautier, in Fortsetzung seiner Untersuchungen über Phosphorverbindungen, beschreibt einen Körper $P_5 H_3 O$, der bei der Ein-

wirkung von viel Wasser auf Jodphosphor PI_2 entsteht und den man bis jetzt als Hydrür P_2H betrachtet. Bei Anwendung von wenig Wasser bildet sich nur phosphorige und unterphosphorige Säure, aber keine unlösliche Substanz.

Die neue Verbindung stellt ein hellgelbes Pulver dar, das sich an der Luft nur langsam oxydirt, und dessen Analyse zu der Formel P_5H_3O führt. (Gef. P = 90.04 — 89.32; H = 1.87 — 1.78, O = 8.09 — 8.90 ber. P = 89.09; H = 1.72; O = 9.19). Seine Bildung wird durch folgende Gleichung erklärt:

$$12PI_2 + 24H^2O = P_5H_3O + PH_3O_2 + 3PH_3O_3 + 3PH_3O_4 + 24HI.$$

Salpetersäure, Kaliumchlorat und Kupferoxyd oxydiren den Körper sehr energisch. Auf 140° erhitzt, verliert er Phosphorwasserstoff, dessen Menge folgender Gleichung entspricht $3P_5H_3O = 2PH_3 + P_{13}H_3O_3$. Der Rückstand verliert nichts mehr bei 290—300° und ergiebt bei der Analyse der Formel $P_{13}H_3O_3$ entsprechende Zahlen. (Gef. P = 89.01 — 88.5; H = 0.68 — 0.73; O = 10.31 — 10.77; ber. P = 38.78; H = 0.66; O = 10.56).

Der Körper P_5H_3O ist gegen Säuren ziemlich beständig; mit Wasser auf 160° erhitzt giebt er Phosphorwasserstoff, phosphorige und unterphosphorige Säure Verdünnte Alkalien spalten ihn nach folgender Gleichung:

$$P_5H_3O + 5KHO + 4H^2O = PH_3 + 3H_2 + 3PH_2KO_2 + PHK_2O_4.$$

P_5H_3O verbindet sich sehr energisch mit Ammoniak zu $P_5H_3O + 4NH_3$, welche Verbindung leicht Ammoniak verliert, während $P_5H_3O + 2NH_3$ zurückbleibt.

Die HH. Friedel und Silva haben den neuen Alkohol $C_6H_{14}O$ weiter studirt; derselbe krystallisirt in der Kälte in langen Nadeln, welche bei 4° wieder schmelzen, das Chlorid $C_6H_{13}Cl$ siedet bei 112—114°; das Jodid $C_6H_{13}I$ bei 140—145°. Letzteres zersetzt sich beim Erhitzen mit Wasser oder Kali auf 100° in Jodwasserstoff und einen Kohlenwasserstoff C_6H_{12}, der bei 70° siedet.

Hr. E. Caventon theilt die ersten Resultate einer Untersuchung über die bei der Compression von Leuchtgas condensirten Kohlenwasserstoffe mit. Er hat daraus einen gegen 20—25° siedenden Körper isolirt, der mit Brom ein Tetrabromid $C_4H_6Br_4$ liefert. Dasselbe krystallisirt in glänzenden bei 115—116° schmelzenden Blättchen.

Ihr Correspondent beschreibt, in Fortsetzung seiner Untersuchung über Erythrit, einen Kohlenwasserstoff C_4H_6, den er bei Reduction dieses vieratomigen Alkohols mittelst Ameisensäure erhalten. Destillirt man Erythrit mit seinem 5-fachen Gewichte concentrirter Ameisen-

säure, so findet gegen 230° Reduction statt: es geht das Formin des früher erwähnten Glycols $C_4 H_6 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$ über, und es entweicht mit der Kohlensäure der Kohlenwasserstoff $C_4 H_6$, den man mittelst einer Kältemischung verflüssigen kann. Er stellt eine leicht bewegliche, wasserhelle Flüssigkeit dar, die sich unter Zischen mit 4 Atomen Brom vereinigt und $C_4 H_6 Br_4$ erzeugt. Das Bromid krystallisirt in prächtigen, weissen abgeplatteten Nadeln oder rhombischen Blättern mit 2 abgestumpften Winkeln und schmilzt bei 116°; es kann unzersetzt sublimirt werden.

Hr. Schützenberger beschreibt einige weitere Verbindungen von Brom mit gesättigten Substanzen. Beim Mischen von Essigäther mit Brom beobachtet man eine Temperaturerhöhung: das Produkt behält die Farbe des Broms und krystallisirt nicht durch Kälte. Destillirt man dasselbe im luftverdünnten Raume, so geht binnen 40—45° eine Flüssigkeit über, deren Zusammensetzung durch folgende Formel ausgedrückt ist:

$$[C_2 H_5 O . C_2 H_3 O]_2 + Br_3.$$

Lässt man andererseits durch ein beliebiges Gemenge von Essigäther und Brom einen trocknen Luftstrom streichen, so wird die im Ueberschuss angewendete Substanz entfernt und dies so lange, bis der Rückstand die Zusammensetzung $C_2 H_5 O \; C_2 H_3 O + Br_2$ besitzt. Bei 140—150° liefert diese Verbindung Bromäthyl, Bromessigsäure und Bromwasserstoff.

Brom verbindet sich auch mit Alkohol; ein Luftstrom führt daraus den Ueberschuss der einen Substanz weg, und es tritt ein Haltepunkt ein, wenn der Rückstand $[C_2 H_6 O]_2 + Br_3$ enthält.

Beim Mischen von Brom mit Aethylenbromid findet eine geringe Wärmeentwickelung statt, und das Produkt wird nicht durch Kälte fest. Die Verbindung ist jedoch sehr unbeständig und wird selbst beim Durchleiten eines Luftstroms zersetzt.

Die HH. Schützenberger und Riesler gründen auf die Reduction ammoniakalischer Kupferlösungen durch mit Kalk neutralisirtes hydroschwefligsaures Natrium eine volumetrische Bestimmung des Kupfers. Alle anderen Metalle, welche das Hydrosulfit reducirt, müssen vorher aus der Lösung entfernt werden.

Die Operation wird in einem Kolben in der Kochhitze und im Wasserstoffstrome ausgeführt, um die Oxydation des gebildeten Oxyduls durch Luft zu verhüten. Man lässt, nachdem die ammoniakalische Kupferlösung (aus der sauren durch Uebersättigen mit festem Ammoniumcarbonat erhalten) einige Zeit gekocht, das Hydrosulfit bis zur völligen Entfärbung zufliessen. Ist dieser Punkt eingetreten, so genügen 2 weitere Zehntel Cubikcent. um der Flüssigkeit eine gelbliche Fär-

bung zu geben. (Abscheidung von metallischem Kupfer.) Die letztere Reaction dient als Controllprobe; die Methode ergiebt gute Resultate.

Hr. Ph. de Clermont, seine Arbeit über Brenztraubensäure fortsetzend, hat das Bibromid derselben mit Chlor behandelt und dabei Salzsäure und Bibrombrenztraubensäure $C_3 H_2 Br_2 O_3$ erhalten. Diese Säure ist identisch mit der von Hrn. Wichelhaus schon beschriebenen.

Erhitzt man Brenztraubensäure mit Salzsäure auf 100°, so wird sie unter Kohlensäure-Entwickelung in Pyroweinsäure verwandelt. Die Säure schmolz bei 110—112°, wurde jedoch erst bei 78—83° wieder fest.

Brom- und Sulfobrenztraubensäure, oder Sulfobrenztraubensaures Baryum geben eine unkrystallisirbare gebromte Säure; das Baryumsalz krystallisirt.

Nach Versuchen von Hrn. R. D. Silva giebt das letzthin beschriebene Bibromdiisopropyl $C_6 H_{12} Br_2$ beim Behandeln mit Silberacetat in Gegenwart von Aether das Diacetat

$$C_6 H_{12} (C_2 H_3 O_2)_2.$$

Verseift man das Bibromid durch Wasser im zugeschmolzenen Rohre, so bildet sich ein bei 136° siedendes Oxyd $C_6 H_{12} O$. Dasselbe ist isomer mit dem Pinakolin.

Hr. Prunier hat die beim Durchleiten von leichtem Petroleumdampf durch glühende Röhren entstehenden Kohlenwasserstoffe untersucht und mit Bestimmtheit nachgewiesen: Propylen; Bibromid bei 141° siedend; Butylen; Bibromid bei 155—160°; Crotonylen $C_4 H_6$; Tetabromid bei 115° schmelzend.

Hr. Jungfleisch theilt im Namen des Hrn. Joulin eine grosse Reihe von Versuchen mit über die Doppelzersetzungen zwischen Natriumcarbonat und Mangan-, Nickel-, Cobalt- und Silbersalzen. Bei Mangansulfat fällt ein Gemenge von Carbonat und Oxydul nieder, und zwar hängt deren Verhältniss von der Verdünnung der Flüssigkeit und der angewendeten Reactifmenge ab. Hr. Joulin benutzte bei diesen Versuchen Lösungen, die 1 Mol. Salz im Liter enthalten.

I. Wendet man äquivalente Mengen Natriumcarbonat und Mangansulfat an, so fällt bis zu der Verdünnung mit 200 Vol. reines Mangatcarbonat nieder: über 200 Vol. enthält der Niederschlag mit der Verdünnung zunehmende Mengen Oxydul; gleichzeitig bildet sich Natriumbicarbonat.

II. Bei Ueberschuss von Natriumcarbonat ist das $Mn CO_3$ selbst in concentrirter Lösung stets mit MnO gemischt, und zwar in mit Ueberschuss von $Na_2 CO_3$ zunehmender Menge. Es entsteht gleichzeitig Natriumbicarbonat.

III. Ueberschuss von $Mn SO_4$: reines $Mn CO_3$ bis zu 500 Vol. Verdünnung; darüber mit $Mn O$ gemengt.

Die Bildung von MnO nimmt bei diesen Reactionen mit der Temperatur zu.

Wasser, Na_2SO_4 und $MnSO_4$ sind auf gefälltes $MnCO_3$ ohne Einwirkung; Na_2CO_3 entzieht ihm Kohlensäure.

Bei den andern oben angeführten Metallen finden ähnliche Phänomene statt. Hr. Joulin hat ausserdem eine grosse Anzahl von Versuchen über die Geschwindigkeit der doppelten Zersetzung in speciellen Fällen angestellt. Es ist mir nicht möglich näher hierauf einzugehen.

Academie, Sitzung vom 20. Januar 1872.

Hr. Cahours hat eine Reihe Derivate des normalen Propylalkohols untersucht.

Schwefelpropyl $(C_3H_7)_2S$. Gelbliche Flüssigkeit von sehr unangenehmem Geruch. Siedepunkt 130—135°; dicht bei 17° = 0.814.

Es verbindet sich direkt mit Jodpropyl zu $S(C_3H_7)_3I$. Hr. Cahours hat noch folgende Verbindungen dargestellt: $[S(C_3H_7)_3Cl]_2 + PtCl_4$; $S(CH_3)_2(C_3H_7)I$; $S(C_2H_5)_2(C_3H_7)I$ und die entsprechenden Chloroplatinate.

Nitropropan. $C_3H_7(NO_2)$. Siedepunkt 125—128°. Schon von Hrn. Meyer dargestellt.

Mercurpropyl. $(C_3H_7)_2Hg$. Nach der Methode von Frankland und Duppa bereitet, bildet es eine leicht bewegliche Flüssigkeit. Siedepunkt 189—191°; Dichte bei 16° = 2.124. Die Reactionen dieser Verbindung sind denen des Merkuräthyls völlig analog. Beim Behandeln mit Zink bildet sich Zinkpropyl; mit Aluminium Aluminiumäthyl.

Stannpropyl. Erhitzt man Jodpropyl mit einer Legirung von 6% Natrium und 94% Zinn, auf 100°, so erhält man eine farblose bei 269—270° siedende Flüssigkeit, deren Zusammensetzung der Formel $Sn(C_3H_7)_3I$ entspricht; Dichte bei 16° = 1.692.

Hr. Cahours hat noch folgende Derivate dieses Jodtristannpropyl bereitet. Oxydhydrat krystallisirt $Sn(C_3H_7)_3OH$; Oxyd $[Sn(C_3H_7)_3]_2O$ flüssig. Das Formiat, Acetat, Butyrat dieses Oxyds krystallisiren.

Hr. A. Gautier legt den zweiten Theil seiner Abhandlung über neue Posphorverbindungen vor; ich habe darüber schon berichtet.

24. R. Gerstl, aus London den 31. Januar.

Die in der Sitzung am 16. d. in der Chemischen Gesellschaft vorgebrachten Mittheilungen waren:

„Ueber Aethyl-Amyl" von H. Grimshaw. Eine Mischung von Bromäthyl und Bromamyl wurde mit Natrium behandelt und der resultirende Kohlenwasserstoff durch fractionirtes Destilliren gereinigt. Das bei 90° siedende Produkt wurde in Chlorid $C_7H_{15}Cl$ (Siedep. 140—150°), überführt, und dieses gab bei Behandelung mit essigsaurem Kali und Eisessig das entsprechende Acetat und eine gewisse Menge von bei 91° siedendem Heptylen. Durch Einwirkung von alkoholischem Kali entstand aus dem essigsauren Salze ein Gemenge von Alkoholen, welches durch Oxydation eine Säure — deren Silbersalz die Zusammensetzung $C_7H_{13}AgO_2$ hatte — und ein bei 144° siedendes Keton $C_7H_{14}O$ lieferte. Eine weitere Oxydation des Ketons führte zu Baldrian- und Essigsäure. Verfasser meint, dass die erwähnten Alkohole primärer Isoheptylalkohol und Methyl-Amyl-Carbinol seien; Ersterer gäbe beim Oxydiren Isooenanthylsäure, $C_7H_{13}HO_2$, Letzterer Popoff's Keton $C_7H_{14}O$, und diese hernach bei fortgesetzter Oxydation Baldrian- und Essigsäure bezüglich. Aus dem Verlaufe der Reactionen wird dann gefolgert, dass Aethyl-Amyl für Dimethyl-Butylen-Methan angesehen werden müsse.

„Ueber Steinöl-Heptan" von Dr. Schorlemmer. In einer frühern Mittheilung [1]) hat Verfasser eines aus pennsylvanischem Steinöl dargestellten, bei etwa 90° siedenden Kohlenwasserstoffes von der Zusammensetzung C_7H_{16} Erwähnung gethan. Behandlung desselben in oben beschriebener Weise schien anfänglich auf Identität mit Aethyl-Amyl zu weisen, doch ergaben sich in weiterem Gange der Reactionen Produkte, die von den Analogen des Aethyl-Amyls abwichen. Unter Anderm lieferte die Oxydation des Heptan-Ketons bloss Essigsäure.

Beim Umwandeln von Heptan-Chlorid in Acetat bildete sich bei 98—99° siedendes Heptylen. Ungefähr eine Hälfte dieses Kohlenwasserstoffs verband sich mit Salzsäure in der Kälte, die andere Hälfte musste zu diesem Zwecke erhitzt werden; doch gaben die beiden isomeren Chloride ein und dasselbe bei 98° siedende Olefin.

„Ueber vanadinsaures Thallium" von T. Carnelly. Verfasser präparirte 6 verschiedene Thallium-Vanadate, theils durch Niederschlagen gelösten kohlensauren Thalliums mittelst freier Vanadinsäure, theils durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Thallium mit wasserfreier Vanadinsäure oder mit einem bereits gebildeten Thallium-Vanadate.

---

[1]) Diese Berichte IV, 564.

Ausser den Thalliumverbindungen wurden noch ein Silber-Octovanadat, $Ag_{12} V_8 O_{26}$, und ein Natrium-Octovanadat, $Na_{12} V_8 O_{26} + 12 H_2 O$, dargestellt.

„Ueber Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Chlornatrium" von T. Kingzett. Beim Durchleiten von Schwefelwasserstoffgas über geschmolzenes Kochsalz entsteht bis zu 15 pCt. Schwefelnatrium. Der Gasstrom muss rasch genug sein, um die gebildete Salzsäure sogleich fortzuführen.

„Ueber einige chemische Reactionen" von N. Davies. Bedeckt man Schwefelkohlenstoff, worin ein Stück Kupfer liegt, mit Ammoniakflüssigkeit, so überzieht sich das Metall im Laufe einiger Tage mit Schwefelkupfer-Krystallen. — Schüttelt man eine Chlorbaryumlösung mit einer Mischung von Schwefelammonium und Schwefelkohlenstoff, so entsteht Zweifachschwefelbaryum. — Lösung von unterchlorigsaurem Kalk mit etwas Brom versetzt ist vortheilhafter als die Lösung des Salzes allein zum Niederschlagen von Kobalt aus Lösungen, worin dieses mit Nickel gemengt vorhanden ist.

Hr. P. Braham zeigte einen Apparat vor, mit dem er verschiedene magnetische und electrische Vorgänge mikroskopisch zu beobachten gedenkt.

Aus der *Royal Society* sind die folgenden zwei Mittheilungen wiederzugeben:

„Ueber Amidoderivate des Orcins" von Dr. Stenhouse. Verfasser erhielt beim Oxydiren von Triamido-Orcin ein Amido-Diimido-Orcin, $C^7 H^5 (NH_2) (NH)_2 O_2$, das die Eigenschaften einer Base besitzt. Die Substanz wurde gereinigt durch Zersetzen ihres essigsauren Salzes mittelst Ammoniak. Sie krystallisirt in kleinen Nadeln, die in reflectirtem Lichte ein dunkelgrün metallisches Lustre zeigen, ist unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, sehr schwer löslich in Wasser und verdünntem Ammoniak, hingegen leicht löslich, und zwar mit schöner blauer Farbe, in Aetznatronflüssigkeit. Beim Erhitzen entwickelt Amido-Diimido-Orcin Ammoniak und hinterlässt eine schwerverbrennliche Kohle. Mit Natriumamalgam behandelt wird es in Triamido-Orcin zurückverwandelt. Verfasser hat das Sulfat, Nitrat, Acetat, Oxalat, Pikrat und Hydrochlorat der Base dargestellt, die alle mehr oder weniger gut krystallisiren.

„Ueber Vereinigung von salpetersaurem Ammoniak mit Ammoniak" von Dr. Divers. Wasserfreies Ammoniaknitrat bei gewöhnlicher Temperatur und herrschendem Drucke mit trockenem Ammoniakgas behandelt, zerfliesst zu einer Flüssigkeit. Dieselbe besteht aus den beiden Körpern, deren gegenseitigen Mengungsverhältnisse je nach Druck und Temperatur variiren. Die Lösung kann gekocht werden, und sie setzt beim Abkühlen Krystalle von Ammoniaksalpeter ab wie eine wässerige Lösung. Bei der Elektrolyse erscheinen am

negativen Pol Ammoniak und Wasserstoff, am positiven salpetersaures Ammoniak und Stickstoff.

In einem Sitzungsberichte der *Manchester Phil. Soc.* finde ich einen Artikel über Schwefelsäurefabrikation von H. A. Smith, aus dem ich die Schlüsse, zu denen der Verfasser in seinen Experimenten gelangt ist, hervorheben will. 1) Schwefligsäure und Salpetersäure wirken auf einander auch ohne Gegenwart von Wasserdampf. 2) Das Volum des in die Kammern geführten Dampfes sei geringer als das vereinigte Volum von Schweflig- und Salpetersäure. 3) Mit steigender Temperatur in der Kammer soll das Volum des Dampfes vermehrt werden. 4) Die grösste chemische Thätigkeit findet nahe der Oberfläche des neugebildeten Vitriolöls statt. Darum sollte man beim Beginn der Operation Schwefelsäure und nicht, wie jetzt üblich, Wasser auf dem Boden der Kammer ausgiessen. 5) Der obere Theil der Kammer nützt bloss als Reservoir, — es geht da so gut wie keine Action von statten.

Im Nachtrage zu meinem jüngsten Berichte habe ich einiger Mittheilungen von Dr. Armstrong zu gedenken. Die erste war „Ueber Abkömmlinge des β-Dinitrophenols." Verfasser beschrieb die Chlor-, Brom- und Jodderivate von β-Dinitrophenol, das, gleichzeitig mit α-Dinitrophenol, bei Behandlung des flüchtigen Mononitrophenols mit Salpetersäure entsteht. Die neuen Verbindungen werden durch directe Einwirkung der entsprechenden Halogenwasserstoffe auf das β-Dinitrophenol gewonnen. Das Jod-β-Dinitrophenol kann man aber auch nach der Methode von Hlasiwetz und Weselsky — Jod in Gegenwart von Quecksilberoxyd — darstellen.

In einer zweiten Notiz, „Ueber Einwirkung von Brom in Gegenwart von Jod auf Trinitrophenol", berichtet Hr. Armstrong, dass er bei solcher Operation Brom-Dinitrophenol erhalten hat, ähnlich dem von Stenhouse mittelst Chlor in Gegenwart von Jod aus Pikrinsäure erzeugten Chlor-Dinitrophenol. Dieser Letztere ist isomer mit dem Körper, den man beim Chloriren des α-Dinitrophenols erhält; Verfasser hat bisher noch nicht entscheiden können, ob dies auch mit der entsprechenden Bromverbindung der Fall sei.

Eine dritte Notiz, „Ueber Nitrojodphenole", spricht von der Möglichkeit, dass zwischen den Schmelzpunkt-Zahlen der einander analogen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen eine gewisse Regelmässigkeit herrsche, dass aber Verfasser zur definitiven Festsetzung dieses Punktes erst noch weitere Versuche anzustellen habe.

25. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

606. S. T. Vanel, Paris. „Wasserdichte Composition."

Datirt 26. Februar 1872.

Dieselbe besteht aus einem Mineralsalze und Stearin- oder Margarinsäure. Die Bereitungsweise ist folgende: Das Salz wird mit etwa 500 Grammes Fettsäure in 10 Litres Wasser vermischt, die Mischung durch Filzbeutel filtrirt, und der hierin bleibende Rückstand zur Trockene ausgepresst. 1 Theil dieses Rückstandes in 100 Theilen Wasser bildet das Bad, in welches die wasserdicht zu machenden Substanzen getaucht werden. Die auf diese Weise zubereiteten Stoffe sind wasser-, aber nicht luftdicht. Alle Arten von Gespinnsten, ebensowohl wie Papier, Leder können mit Vortheil diesem Processe unterzogen werden. Die Composition ist geruchlos und ohne irgend störenden Einfluss auf Farben. Die folgenden speciellen Vorschriften werden angegeben: 10 Kilo schwefelsaures Kali und Alaun mit 500 Grammes Fettsäure; 10 Kilo Chlorzink mit 500 Grammes Fettsäure, oder dieselbe Menge essigsaures Blei mit Stearin- oder Margarinsäure; endlich 10 Kilo Eisenoxyd und 500 Grammes Alaun. Statt obiger Säuren mag auch Oelsäure oder selbst Marseiller Seife angewendet werden. Baumwoll- und Leinengewebe sollen vor Behandlung mit der Composition der Einwirkung einer aus Alaun, einem Natronsalze und Weinstein bestehenden Beize unterworfen werden.

617. J. Young, Kelly, Schottl. „Behandlung flüssiger Kohlenwasserstoffe."

Datirt 28. Februar 1872.

Bezieht sich auf die Reinigung der sogenannten Paraffinöle, erhalten durch Destillation von Kohle, bituminösem Thonschiefer u. dgl., und besteht im Umrühren des Oeles mit flüssiger Salzsäure bei höherer als atmosphärischer Temperatur. Statt flüssiger Salzsäure allein, mag auch solche in Gemeinschaft mit gasförmiger verwandt werden.

618. J. Young, Kelly, Schottl. „Gewinnung von Kohlenwasserstoffen."

Datirt 28. Februar 1872.

Um eine grössere Ausbeute von Oelen beim Destilliren von Kohle, Bitumen u. s. w. zu erhalten, werden die Condensatoren, in welchen die minder flüchtigen Produkte aufgefangen werden, mit senkrechten Kanälen oder Schachten verbunden, die mit Coakstücken angefüllt sind, über welche Paraffinöl herabfliesst. Die in den Condensatoren nicht zurückgehaltenen, in diese Canäle strömenden Dämpfe werden von dem Paraffinöle absorbirt.

624. G. H. Smith, New-York. „Rostschutz für Eisen."

Datirt 28. Februar 1872.

Das Princip des Schutzmittels ist das wohlbekannte, — das Ueberziehen der Oberfläche (oder eines Theiles derselben) des Eisens mit einem Metalle, das gegen selbes electropositiv ist. Das Neue der Vorschrift ist, dass die Schutzdecke viel langsamer oxydirt als alle die üblichen Metalle. Sie besteht aus gleichen Gewichtstheilen von Zinn und Zink, und erweist sich wirksam genug, wenn sie auf das Eisen in einem Flächenverhältniss von 1 zu 144 aufgetragen wird.

625. F. W. Lawson, Leeds. (Für A. Girardoni, Simmering bei Wien.) „Behandlung von Jute."

Datirt 28. Februar 1872.

Statt die Jute in dem Erweichungsprocesse mit Oel und Wasser zu behandeln, schlägt die Specification ein Gemisch von Oel, Wasser und Aetzalkali vor.

630. W. Hammer, Winnington bei Northwich, Engl. Kochsalzgewinnung."
Datirt 29. Februar 1872.

Die Pfannen, in welchen die Soole verdampft wird, sind mit Decken versehen, um den Dampf für Erhitzungszwecke aufzufangen.

642. J. W. Perkins, London. „Darstellung von Phosphaten."
Datirt 1. März 1872. P. P.[1])

Natürliche Kalk- und Thonerdephosphate werden in Salzsäure gelöst, der erhaltene Brei wird mit Schwefelsäure behandelt und dann erhitzt um das Chlor abzudestilliren.

653. E. Powers, Coventry, Engl. „Ausschmelzen von Erzen."
Datirt 2. März 1872.

Der Luft, welche durch das Gebläse in dem Schmelzraum geht, wird Wasserstoff beigemengt, um die in den Erzen vorhandenen schädlichen Stoffe, wie Schwefel oder Phosphor, in Gasform fortzuschaffen. Statt freien Wasserstoffes mag auch überhitzter Wasserdampf oder Ammoniakgas in Anwendung gebracht werden.

656. J. P. R. Poch, Brüssel. „Sprengpulver."
Datirt 2. März 1872.

Das vom Erfinder „Pudrolyth" benannte Sprengpulver in 100 Gewichtstheilen aus:

8	Gewichtstheilen	Gerberlohe (gebrauchter).
5	-	Holz-Sägemehl,
8	-	salpetersaurem Natron.
8	-	salpetersaurem Baryt,
6	-	Holzkohle,
12	-	Schwefel,
68	-	Salpeter.

Das Baryt- und das Natronsalz werden in heissem Wasser gelöst, in die Lösung werden die Lohe und das Sägemehl eingetragen, und die Mischung verdampft man zur Trockne. Mit dem pulverisirten Rückstande werden dann die andern Bestandtheile, gleichfalls in Pulverform, in einem rotirenden Cylinder innig vermengt.

671. R. Blackburn, Exeter. „Behandlung von Cloakenstoffen."
Datirt 5. März 1872.

Handelt von mechanischen Vorrichtungen, um die Cloakenflüssigkeit von den solideren Theilen abzuscheiden.

680. W. R. Lake, London. (Für J. A. Morrel, New-York.) „Behandlung saccharinischer Flüssigkeiten."
Datirt 5. März 1872.

Durch die zu verdampfende Zuckerlösung wird Luft, die durch mit Kupfer- und Zinkdrähten angestopfte Röhren passirt ist, geleitet. Die mit Electricität beladene, durch die Friction heiss gewordene Luft führt nicht nur das Wasser aus der einzutrocknenden Lösung weg, sondern bewirkt auch ein Auskrystallisiren des gewöhnlich durch den Syrup in Lösung gehaltenen Zuckers.

---

[1]) Mit diesen Buchstaben sollen in Zukunft solche Specificationen bezeichnet werden, die blos einstweiligen Schutz (Provisional-Protection) vom Patentamte erhalten haben.

685. C. D. Abel, London. (Für Z. S. Durfee, New-York.) „Eisen- und Stahlbereitung."

Datirt 6. März 1872.

Zweck des Verfahrens ist Ersparung an Brennmaterial bei der üblichen Umwandlung von Roheisen in Bessemermetall, und wird dies dadurch bewerkstelligt, dass das aus dem Hochofen kommende rohe Metall nicht erst erkalten gelassen, sondern in noch geschmolzenem Zustande in einen Flammen- oder sonst geeigneten Ofen gebracht wird. Hier versetzt man es mit Kohleneisen oder irgend welchen Materialien, die es für die Fein-Verarbeitung geeigneter machen, und lässt es nachher direct in den Convertirkessel fliessen.

---

26. Titelübersicht der in den neuesten chemischen Journalen veröffentlichten Aufsätze (15. Januar bis 3. Februar).

I. Journal für practische Chemie. No. 17 u. 18. 1872.

E. A. Behrens: Ueber Steinkohlentheer und über Steinkohlentheerpech.

Clemens Winkler: Ueber technisch chemische Gasanalyse.

C. Barfoed: Ueber Dextrin.

Rudolph Weber: Ueber Salpetersäureanhydrid und ein neues Hydrat der Salpetersäure.

Louis Kämmerer: Ueber molybdänsaures Ammoniak.

E. v. Meyer: Ueber die Beschaffenheit des im Inselbad bei Paderborn zur Inhalation gebrauchten Gases.

Rud. Boettger und Theod. Petersen: Ueber einige Stickstoffverbindungen des Anthrachinons.

W. Heintz: Ueber die Ursache der Coagulation des Milchcaseïn durch Lab und über die sogenannte amphotere Reaction.

Peter Griess: Ueber die Bildung der Metanitrobenzoësäure beim Nitriren der Benzoësäure.

II. Sitzungsberichte der K. B. Akademie der Wissenschaften zu München. (1872. Heft 2.)

v. Pettenkofer: Ueber Bewegung der Typhusfrequenz und des Grundwasserstandes in München (Forts).

Vogel: 1) Ueber den Ammoniakgehalt des Schneewassers.
2) Ueber die Lichtwirkung verschieden gefärbter Blätter.

Beetz: Ueber die Frage: Wird durch das Strömen des Wassers ein elektrischer Strom erzeugt?

Voit: Ueber den Kern der Ganglienzellen von Prof. Kollmann.

v. Bischoff: Ueber das Gehirn eines microcephalischen achtjährigen Mädchens.

v. Kobell: Bemerkungen über Einschlüsse in vulkanischen Gesteinen.

v. Bischoff: Untersuchungen über Pflanzenelektricität von Johann Ranke.

Buchner: Ueber die Identität des sogenannten unreifen Bernsteins mit dem Kranzit von H. Spirgatis.

v. Kobell: Vorläufige Bemerkungen über den Buchonit, eine Felsart aus der Gruppe der Nephelingesteine von F. Sandberger.

Voit: Ueber die sogenannten freien Kerne in der Substanz des Rückenmarkes von Mich. Weber.

Vogel: Ueber die spontane Zersetzung einer Bleilegirung.

Gümbel: Gletschererscheinungen aus der Eiszeit.

III. Zeitschrift für analytische Chemie. (1872. III.)

F. Kessler: Beiträge zur Analyse des Roheisens und Stahls.

E. Reichardt: Apparat zur Bestimmung von Gasen in Flüssigkeiten.

Derselbe: Ueber neutralen phosphorsauren Kalk, Darstellung und Löslichkeit desselben.

Mohr: Ueber die Natur der chromsauren Alkalien.

O. Schifferdecker: Ueber die Mitscherlichsche Methode der Nachweisung des Phosphors.

H. Habedank: Darstellung reiner Oxalsäure.

M. Burstyn: Bestimmung des Säuregehaltes in fetten Oelen.

Fr. Weil: Neues maassanalytisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Zuckers.

Alex. Müller: Zur Milchanalyse.

A. C. Oudemans jr.: Ueber Löslichkeitsbestimmungen im Allgemeinen und über die Löslichkeit von Cinchonin in Alkohol, Chloroform und Gemischen von Beiden im Besonderen.

Derselbe: Trockenschrank mit Glimmerwänden.

IV. Polytechnisches Journal von Dingler. (1873. I.)

Plimsoll: Sicherheitslampe.

Gramme: Ueber die Gramme'sche magneteiektrische Maschine in Anwendung auf Galvanoplastik und Lichterzeugung.

Pile: Ueber eine Modification des Scalenarsäometers.

Max Liebig: Bestimmung des Sauerstoffs in Gasen für technische Zwecke.

Anton Mascazzini: Ueber ein neues Verfahren Bleierze zu probiren.

Russell Davenport: Chemische Untersuchungen über einige Punkte der Fabrication eines hämmerbaren Gusseisens.

F. v. Ehrenwerth: Ueber Risse in grossen Gussstücken und in Bessermerstahl-Ingots insbesondere.

E. Schott: Der Anbrand beim Eisenguss. Der Hunt- und Douglas-Kupferprocess.

Renault: Ueber eine neue Anwendung der Reduction der Silbersalze zum Reproduciren von Zeichnungen.

E. Schlumberger: Verfahren zur Abscheidung des Kalis in Form von Alaun aus den zum Walzendrucke bestimmten Farben.

Brandt: Ueber die Bereitung verschiedener chlorsaurer Salze mittelst chlorsaurer Thonerde.

Derselbe: Ueber das Anilinschwarz.

Versmann: Ueber ein verbessertes Verfahren zur Gewinnung von Anthracen.

E. Kopp: Ueber die in den Zeugdruckereien angewandte sogenannte chemische Kohle.

H. Weidenbusch: Ueber die Anwendung des Wasserdampfes zum Feuerlöschen.

V. Archives des sciences physiques et naturelles (Génève). (1873, 15. Janvier.)

E. Favre: *Sur quelques travaux relatifs à une nouvelle classification des Ammonites.*

Daniel Colladon: *Mémoire sur les effets de la foudre sur les arbres et les plantes ligneuses.*

P. de Gasparin: *Traité de la détermination des terres arables dans le laboratoire.*

Nächste Sitzung: Montag, 10. Februar.

Berichtigungen:

No. 20 (1872), Seite 1088, Zeile 24 v. o. lies: „Senkung" statt: „Steigerung".
No. 1. Seite 38, Zeile 16 v. u. lies: „Feineisen-" statt: „Feineisen".
45, - 1 in der Note [1]) lies: „Berichten" erschienenen statt: „Jahresberichten" citirten.

---

ie

v
I
ie

Sitzung vom 10. Februar 1873.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Gewählt werden:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

Armand Bally, Unter den Linden 18.

A. de Saligny, Universitäts-Laboratorium.

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Dr. Oso. Knublauch in Braunschweig, Neue-Strasse 35.

M. Carleton Williams in Bonn, Poppelsdorfer Allee 82.

Max Girard de Villars in Moskau, Chemiker der Mineralwasserfabrik von Lanin.

Felix Hermann in Würzburg, Juliuspromenade 13.

Carl Huggenberg in Würzburg, Franciskanergasse 14.

Hermann Goldenberg in Würzburg, Grabenberg.

Karl Forster in Würzburg; Juliuspromenade.

Stephan Stephanowitz in Würzburg, Katzengasse 8.

Dr. Ludw. Medicus, erster Assistent am Chemischen Laboratorium zu Würzburg.

Roland Cartmell, Burton on Trent.

Dr. A. Schäuffelen in München, Polytechnicum.

O. Sigel, Dr. F. Urech, Assistenten am Chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu München.

W. Leppert, Assistent am Patholog. Institut zu Bern.

Joh. Geilinger in Winterthur.

Jul. Weiler in Ehrenfeld bei Cöln.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

1) Neues Handwörterbuch der Chemie. 8. Lief. Geschenk der Buchhandlung.
2) *Revue des sciences médicales par* Georges Hayem. (Probenummer.)
3) Jahrbuch der K. K. Geologischen Reichsanstalt zu Wien und Generalregister der Jahrgänge 1850—1870.
4) Jahresbericht über die Fortschritte der Thierchemie für 1871 von Dr. Richard Maly.
5) *Maandblad voor Natuurwetenshappen* für Januar.

Mittheilungen.

27. C. Rammelsberg: Ueber das Atomgewicht der Cermetalle und die Salze des Ceroxydoxyduls

(Vorgetragen vom Verfasser am 27. Januar.)

Schon H. Rose schlug vor[1]), das Ceroxydoxydul als eine eigene Oxydationsstufe zu betrachten und Ceroxyd zu nennen. Wir hätten dann beim Cer das ungewöhnliche Sauerstoffverhältniss von 3 : 4 in den beiden Oxyden.

Dieselbe Ansicht vertheidigt Mendelejeff, erhöht aber das Atomgewicht des Ce = 92 auf $\frac{3}{2}$. 92 = 138, so dass

Ceroxydul CeO nun Ce^2O^3
Ceroxydoxydul Ce^3O^4 CeO^2

wird.

Wenn das letztere eine eigene Oxydationsstufe, und nicht CeO, $\mathfrak{C}eO^3$ ist, so muss es als solches Salze bilden. Giebt es aber Salze, welche Ce und $\mathfrak{C}e$ in einem anderen Verhältniss enthalten, so erscheint jene Ansicht unhaltbar. Diese Salze sind von mir vor längerer Zeit ausführlich untersucht worden[2]), später hat sich Zschiesche mit zweien von ihnen beschäftigt[3]), und ist theilweise zu anderen Resultaten bezüglich ihrer Zusammensetzung gelangt.

Das schwefelsaure Oxydoxydul, in braunrothen sechsgliederigen Krystallen anschiessend, hatte ich als

$$Ce^5S^6O^{24} + 18\,aq = \left.\begin{matrix}3CeSO^4\\ \mathfrak{C}eS^3O^{12}\end{matrix}\right\} + 18\,aq$$

bezeichnet, und diese Zahlen aus einer Reihe von Cer-, Schwefelsäure- und Sauerstoffbestimmungen abgeleitet. Zschiesche dagegen hält es für

$$Ce^7S^9O^{36} + 27\,aq = \left.\begin{matrix}3CeSO^4\\ 2\mathfrak{C}eS^3O^{12}\end{matrix}\right\} + 27\,aq$$

Ich habe in letzter Zeit die Analysen dieses Salzes wieder aufgenommen. Es war umkrystallisirt, auf porösen Thonplatten getrocknet, und bildete vollkommen durchsichtige Krystalle. Der Cergehalt wurde durch vorsichtiges Erhitzen bestimmt, wobei $CeSO^4$ zurückbleibt, dessen Gewicht constant ist, und das sich in Wasser vollständig löst. Versuche mit Proben von verschiedenen Darstellungen gaben

65.9 — 66.0 — 66.13 — 66.2 — 66 8 — 66.9 $CeSO^4$

Auch die Sauerstoffbestimmungen mittelst Bunsen's Jodprobe wurden wiederholt (früher 0.8 — 1.1 gefunden), und 0.85 und 1.12 erhalten.

---

[1]) Analyt. Chemie 6. Aufl. 1, 219.
[2]) Pogg. Ann. 108, 40.
[3]) J. f. pr. Chem. 107, 65.

Hiernach finde ich keine Veranlassung, die gegebene Formel im Wesentlichen zu ändern, nur scheint es, dass die Analysen einem um 3 Mal grösseren Wassergehalt noch besser entsprechen:

$$Ce^5 S^6 O^{24} + 21\,aq$$

5 Ce	= 460	= $Ce^3 O^4$	40.07	= $CeSO^4$ 66.47
6 S	= 192	= SO^3	33.94	
24 O	= 384	= O	1.13	
21 aq	= 378	—		
	1414			

Durch Glühen des aus dem Salze gefällten Oxalats wurden 40.3 und 40.4 $Ce^3 O^4$ (früher bis 40.6) erhalten.

Da das Salz nur aus stark schwefelsaurer Lösung anschiesst, so ist es hiernach und bei der nie völligen Reinheit des $BaSO^4$ begreiflich, dass die Bestimmung der Säure niemals genau ist.

Zschiesche's Formel verlangt fast dieselbe Cermenge: $Ce^3 O^4$ 39.8 und $CeSO^4$ 66.0. Da auch er 39—40 pCt. $Ce^3 O^4$ gefunden hat, zugleich 36.65 SO^3 (nach seiner Formel 36.11), ich aber schon früher selbst nur 35.3 pCt. Säure angegeben habe, ferner aber und vor Allem nach ihm 1.6 pCt. O vorhanden sein müsste, während er selbst auch nur 0.8—1.06 finden konnte, so halte ich an meiner Formel fest.[1])

Auch nach Mendelejeff's Ansicht würde es ein Doppelsalz sein:

$$Ce^5 S^9 O^{36} + 30\,aq = \left.\begin{matrix} Ce^2 S^3 O^{12} \\ 3\,Ce\ S^2 O^8 \end{matrix}\right\} + 30\,aq$$

In keinem Fall ist es ein Salz von $Ce^3 O^4$ (CeO^2 Mend.).

Dagegen ist das aus den Mutterlaugen des sechsgliedrigen Salzes oder aus der Auflösung von hydratischem $Ce^3 O^4 + 3\,aq$ in verdünnter Säure sich abscheidende gelbe Salz, obwohl nicht messbare Krystalle bildend:

$$Ce^3 S^4 O^{16} + 8\,aq = \left.\begin{matrix} CeSO^4 \\ CeS^3 O^{12} \end{matrix}\right\} + 8\,aq$$

($Ce\,S^2 O^8 + 4\,aq$ nach Mend.). Zschiesche's Vermuthung, es sei ein Gemenge des vorigen mit $CeSO^4$, bedarf keiner Widerlegung.

Das gelbe basische Salz, welches aus den beiden vorigen durch Wasser gebildet wird, scheint durch längeres Auswaschen Säure zu verlieren. Deshalb dürfte die von mir angenommene Formel

$$Ce^6 S^3 O^{17} + 6\,aq = \left.\begin{matrix} 2CeSO^4 \\ Ce^2 SO^9 \end{matrix}\right\} + 6\,aq$$

vielleicht nicht ganz richtig sein. Sie zeigt aber, dass es, gleich dem vorhergehenden, aus $Ce^3 O^4$ entstanden ist. (Es würde $Ce^4 S^3 O^{17}$ nach Mend. sein.)

---

[1]) Auch Erk hat die rothen Verbindungen untersucht, jedoch weder krystallographisch die einzelnen festgestellt, noch Sauerstoffbestimmungen mitgetheilt. Seine Angaben können daher hier nicht in Betracht gezogen werden.

Das in ausgezeichneten rothen zwei- und eingliedrigen Krystallen erscheinende Doppelsulfat von Ceroxydoxydul und Ammoniak hat in einem neueren Versuche 36.34 $CeSO^4$ geliefert, statt 37.06, welche die früher gegebene Formel

$$\left.\begin{array}{r} 9Am^2SO^4 \\ CeSO^4 \\ 2CeS^3O^{12} \end{array}\right\} + 12\,aq$$

erfordert. Also auch dieses Salz, dessen Selbständigkeit evident ist, ist nicht von Ce^3O^4 sondern von $Ce^5O^7 = \left.\begin{array}{r} CeO \\ 2CeO^3 \end{array}\right\}$ gebildet. Man könnte allerdings versucht sein, Ce = 138 setzend, es als

$$\left.\begin{array}{r} CeS^2O^8 \\ 3Am^2SO^4 \end{array}\right\} + 3\,aq$$

zu bezeichnen. Aber obgleich im Ammonium und Cergehalt (Am^2O 20.0, Ce^3O^4 21.8) stimmend, verlangt dieser Ausdruck fast 1 pCt. mehr Säure, als im höchsten Fall gefunden wurde, vor allem aber nur Sauerstoff, während 1.28 das Mittel war.

Nitrate. Aus der Auflösung von hydratischem Ce^3O^4 in Salpetersäure erhält man mittelst der Nitrate von Magnesia oder Zink schön rothgefärbte Salze, deren übereinstimmende rhomboedrische Form von Carius[1]) und von mir untersucht ist. Holzmann[2]) hatte jene beiden analysirt, und sie als Doppelsalze

$$\left.\begin{array}{r} 2\ddot{R}N^2O \\ CeN^2O^6 \\ CeN^6O^{18} \end{array}\right\} + 15\,aq$$

bezeichnet. Indessen fand Zschiesche, dass das grüne Nickelsalz, welches dieselbe Form besitzt, gar kein Ceroxyd enthält, sondern

$$\left.\begin{array}{r} NiN^2O^6 \\ CeN^2O^6 \end{array}\right\} + 8\,aq$$

ist. Und ebenso waren das Kobalt- und Mangansalz beschaffen. Auch hatte schon früher Lange[3]) solche Salze untersucht, jedoch ihre Form nicht beschrieben.

Ich habe deshalb das Magnesiasalz aus den beiden Nitraten dargestellt, seine rhomboedrischen Krystalle gemessen und

$$\left.\begin{array}{r} MgN^2O^6 \\ CeN^2O^6 \end{array}\right\} + 8\,aq$$

erhalten.

	Gefunden.	Berechnet.
Ce^3O^4	22.34	22.31
MgO	7.92	7.87

Was ist nun das rothe Salz in gleichen Krystallen, welches

[1]) Pogg. Ann. 108, 485.
[2]) J. f. pr. Chem. 75, 330.
[3]) A. a. O. 82, 129.

Holtzmann untersucht und Bunsen[8]) als salpetersaure Ceroxyd-Magnesia bezeichnet hatte? Beim Umkrystallisiren wird es blassgelb und bei Wiederholung fast farblos, es verdankt seine rothe Farbe also nur der ceroxydreichen Mutterlauge, von welcher die Krystalle durchdrungen sind.

Mendelejeff will das Didymoxyd als Di^2O^3, das Lanthanoxyd als LaO^2 betrachten, jenes dem bisherigen Ceroxydul, dieses dem Oxydoxydul entsprechend, die nach ihm Ce^2O^3 und CeO^2 wären.

Wie wir sahen, gehen aus dem letztgenannten Salze hervor, denen $Ce^5O^6 = 3CeO + CeO^3$ und $Ce^5O^7 = CeO + 2CeO^3$ zum Grunde liegen. Jenes würde in Mendelejeffs Sinn sich von $Ce^5O^9 = Ce_2O^3 + 2CeO^2$ ableiten, also doch ein Doppelsalz sein, wobei nur das hypothetische alte Ce^2O^3 fortfiele, letzteres aber, $Ce^{10}O^{21}$ lässt sich gar nicht als bestehend aus Ce^2O^3 und CeO^2 denken, und die Analysen sprechen, wie ich oben gezeigt zu haben glaube, entschieden gegen CeO^2.

Die Reduction des Oxydoxyduls zu Oxydul vergleicht M. mit derjenigen von TiO^2 zu Ti^2O^3; dagegen spricht, dass ersteres mit HCl Chlor entwickelt. Das Oxydul zersetzt ferner Salmiaklösung, was sonst die R^2O^3 nicht thun. Das Oxydoxydul krystallisirt regulär, wie die meisten $R\ddot{R}O^4$, während es die Form der Atomanalogen TiO^2, ZrO^2 haben sollte.

Die Sulfate von Di, Y und Cd sind, wie ich gezeigt habe, als $3RSO^4 + 8aq$ isomorph. Wir müssten dann Cd^2O^3 haben und da Greenockit, Würtzit und Zinnober isomorph sind, auch Zn^2O^3 und Hg^2O^3.

Die Isomorphie der drei Cermetalle ist ausser Frage, daher Lanthanoxyd analog den beiden andern sein muss. Wenn M. dabei auf die Vertretung von Niobaten durch Titanate sich beruft, so ist zu erwidern, dass in diesem Fall analog constituirte Moleküle

$$2\left(\overset{\ddot{R}}{Nb}O^2\right)\Big\}O^2 \text{ und } \left(\overset{\ddot{R}}{Ti}O\right)\Big\}O^2$$

sich zusammenlegen, während

$$2\left(\overset{La}{S}O^2\right)\Big\}O^4 \text{ und } 3\left(\overset{Ce}{S}O^2\right)\Big\}O^6$$

nur im Verhältniss von 3 : 2 aequivalent sein würden.

Lanthanoxyd und Ceroxydoxydul sollten, wenn sie LaO^2 und CeO^2 wären, isomorph sein, jenes ist jedoch zweigliedrig, gleich PbO und CuO. Jenes löst sich in HCl leicht, dieses schwer unter Reduction auf. Die Chloride der Cermetalle, die nach M. Ce^2Cl^6, Di^2Cl^6 und $LaCl^4$ wären, sind einander höchst ähnlich, mit 4 aq

---

[8]) Ann. Chem. Ps. 105, 40.

wahrscheinlich isomorph, und unterscheiden sich sehr von den flüchtigen durch Wasser zersetzbaren RCl^6 und RCl^4.

Hiernach scheint es, als seien die von Mendelejeff vorgeschlagenen Aenderungen der Cermetalle nicht annehmbar.

---

28. C. Rammelsberg: Ueber selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas aus Jodphosphonium.

Das aus Jodphosphonium mittelst Kalilauge erhaltene wasserstoffreie Gas wird für nicht selbstentzündlich gehalten.[1]) Ich habe indessen bemerkt, dass es im Verlauf der Entwicklung auch selbstentzündlich auftritt, und erinnere an eine ähnliche Beobachtung H. Rose's.[2]) Es ist dies wieder eine Stütze für die von diesem Chemiker aufgestellte Ansicht über die Natur des Gases, wie denn überhaupt viele Thatsachen sich mit den Angaben P. Thenard's über die Ursache der Selbstentzündlichkeit gar nicht vereinigen lassen.

---

26. H. Vogel: Ueber die Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze unter alkalischer Entwicklung.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 15. Januar 1873.)

Wenn man frisch gefälltes, im Dunkeln dargestelltes, reines Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber neben einander dem Lichte exponirt, so färbt sich bekanntlich Chlorsilber am dunkelsten, weniger dunkel das Bromsilber, noch weniger das Jodsilber.

So lange man die Farbenänderung als einen Massstab für die Lichtempfindlichkeit annahm, betrachtete man daher Chlorsilber als das empfindlichste, Jodsilber als das am wenigsten empfindliche der drei Salze.

Die Ansichten änderten sich sofort, als die Photographie erfunden wurde. In dem wichtigsten Zweige derselben, dem Negativprocesse, wird nicht das Chlorsilber, sondern Jodsilber als lichtempfindliche Fläche in der *Camera obscura* gebraucht, und dieses so kurze Zeit in derselben belichtet, dass ein Lichteindruck überhaupt nicht sichtbar ist. Dieser erscheint erst, wenn man die photographische Platte mit einer Lösung übergiesst, aus welcher sich pulvriges Silber in *statu nascendi* ausscheidet, z. B. eine Mischung verdünnter Pyrogallussäure- oder Eisenvitriollösung mit einer verdünnten angesäuerten Silberlösung. Es

---

[1]) Diese Berichte 1871, S. 200.
[2]) Pogg. Ann. 24, 345.

schlägt sich dann merkwürdiger Weise das pulvrige Silber nur an den vom Licht getroffenen Stellen nieder. Das ist der bekannte photographische „Entwicklungsprocess."

Belichtet man Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber gleich lange und „entwickelt" mit der Mischung von Eisenvitriol und saurer Silberlösung, so schwärzt sich das Jodsilber am kräftigsten durch angezogenes niedergeschlagenes Silber, weniger das Bromsilber, am wenigsten das Chlorsilber.

Jodsilber ist demnach photographisch das empfindlichste Salz, Chlorsilber das am wenigsten empfindliche.

Dieser Satz ist bis in die neuste Zeit hinein unangefochten geblieben, er erlitt nur durch meine Untersuchungen insofern eine Erweiterung — als eine Mischung von Jod- und Bromsilber sich für schwaches Licht empfindlicher zeigte, als Jodsilber allein, und nach Müllers und Schultz-Sollacks Untersuchungen auch für das Hellblau und Grün des Spektrums empfindlicher ist, als reines Jodsilber (letzteres ist für gedachte Farben so gut wie unempfindlich). Diese Mischung von AgJ und AgBr wird daher in der praktischen Photographie schon seit Jahren ausschliesslich angewendet.

Die Präparation der „Platten" geschieht noch immer durch Ueberziehen von Glasflächen mit Collodion, welches Jod und Bromsalze enthält, und Eintauchen der halbtrocknen Schicht in eine Silberlösung. Die aus dem Silberbade kommende Platte wird feucht von adhärirender Silberlösung zur Exposition gebracht (sogen. nasse Platten). Diese Silberlösung spielt dabei eine wichtige Rolle, sie bindet das Jod, welches bei der Belichtung aus dem AgJ frei wird, und wirkt dadurch als Beschleuniger der photographischen Zersetzung, (sogen. „Sensibilisator") sie liefert ferner das für die „Entwicklung" nöthige Silbersalz, so dass man die exponirte Platte einfach nur mit einer Eisenvitriollösung zu übergiessen braucht.

Wäscht man die Silberlösung von der Platte, so wird sie weniger empfindlich, bleibt aber im getrockneten Zustande lange haltbar (Trockenplatten). Man kann die Empfindlichkeit der Trockenplatten steigern durch Ueberzüge jodbindender Stoffe, z. B. Tannin, gewisse Harze, Morphin, Gallussäure etc.

Die Entwicklung belichteter Trockenplatten geschieht durch Pyrogallussäure und saure Silberlösung, wie oben angegeben. Eine andere Entwicklungsmanier wurde vor 8 Jahren in Amerika publicirt, sie besteht in dem Aufgiessen von Pyrogallaslösung, die etwas Alkali enthält. Diese bewirkt eine Reduction der Silbersalze an den belichteten Stellen (alkalische Entwicklung). — Bis in die neueste Zeit hinein benutzte man Jodbromsilber für Trockenplatten als photochemische Schicht.

Vor einigen Jahren veröffentlichte Lea ein Trockenverfahren, bei

dem merkwürdiger Weise nicht Jodbromsilber, sondern nur Bromsilber als lichtempfindliches Material benutzt wurde. Obgleich Bromsilber nach den bisherigen Erfahrungen photographisch erheblich unempfindlicher als Jodsilber ist, erschienen diese Platten dennoch ausserordentlich empfindlich, empfindlicher sogar als Jodbromsilber-Trockenplatten. Lea wandte die oben erwähnte alkalische Entwicklung an.

Man suchte diese ausserordentliche Empfindlichkeit des Bromsilbers auf die verschiedenste Weise zu erklären. Schultz-Sellack vermuthet, dass durch Trocknen der gewaschenen empfindlichen Schicht die Empfindlichkeit eine andere würde. Er sagt (*Photographic Mosaic* 1872 Philadelphia, S. 59): Während die Empfindlichkeit von Jodsilber in Trockenplatten drei- oder viermal geringer ist als die von nassen Platten, scheint Bromsilber trocken wie nass dieselbe Empfindlichkeit zu besitzen."

Um über diese räthselhaften Punkte Klarheit zu gewinnen, unternahm ich im Laufe des letzten Sommers eine Reihe von Untersuchungen mit Chlorsilber-, Bromsilber- und Jodsilberplatten, die auf verschiedenem Wege präparirt und auch auf verschiedenem Wege entwickelt wurden. Zunächst wurden Collodien hergestellt, die Chlorcadmium, Bromcadmium und Jodcadmium in aequivalenten Mengen enthielten, und damit überzogene Platten im Silberbade sensibilisirt und dann gewaschen, getrocknet und gleich lange unter gleichen Lichtverhältnissen in der *Camera obscura* auf denselben Gegenstand belichtet, dann in gewöhnlicher Weise mit Pyrogallus- und saurer Silberlösung entwickelt.

Es erwies sich Jodsilber empfindlicher als Bromsilber, dieses wieder empfindlicher als Chlorsilber, also entsprechend den Erfahrungen in dem sogenannten nassen Process.

Ist das Licht nicht rein weiss, sondern durch Mangel an Violett und Indigo färbig, wie in den Schatten der Körper, so zeigt Bromsilber eine etwas grössere Empfindlichkeit, eine Thatsache, die sich aus Schultz-Sellacks Beobachtung, dass Bromsilber im hellblauen und grünen Spektral-Licht empfindlicher ist als Jodsilber, leicht erklärt.

Unter gleichen Umständen zeigte sich auch Jodbromsilber dem reinen Jodsilber an Empfindlichkeit überlegen (s. o.) Von verschiedenen Mischungen von Jod- und Bromsilber, welche ich versuchte, offenbart sich unter Silberlösung belichtet eine Mischung von 5 Aequ. Ag J auf 1 Aequ. Ag Br als die empfindlichste. Gewaschen und getrocknet erwiesen sich dagegen bromreichere Platten (1 Ag Br auf 1 Ag J) empfindlicher.

Ganz anders wurde das Resultat, als ich alkalische Entwicklung (1 Pyrogallussäure, 200 Wasser, 6 Tropfen Aetzkalilösung von 10 pCt.) versuchte.

Als die belichtete Platte mit dieser Lösung übergossen wurde

zeigte sich das reine Bromsilber weitaus am empfindlichsten, ihm folgte das Chlorsilber, diesem das Jodsilber.

Man ersieht daraus, dass unter der alkalischen Entwicklung die bisher gültige photographische Empfindlichkeitsscala beinahe umgekehrt wird.

Um nun zu erforschen, ob die Präparation der Platte irgend welchen Einfluss ausübe, versuchte ich auch, das Collodion direct zu sensibilisiren. Ich setzte zu einem silbersalzhaltigen Collodion Jod-, Brom- und Chlorcadmium und erhielt so Emulsionen mit höchst fein suspendirtem Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber, diese Emulsionen auf Platten ausgebreitet wie gewöhnliches Collodion und gewaschen, ergaben dasselbe Resultat, wie die im Silberbade präparirten Platten, d. i. für alkalische Entwicklung war Bromsilber empfindlicher als Chlorsilber, dieses empfindlicher als Jodsilber.

Nun wurden auch mit Tannin und Morphin überzogene Platten versucht, diese Ueberzüge erhöhten zwar die Empfindlichkeit, ohne jedoch das Resultat der Entwickelung zu beeinflussen. Bromsilber blieb mit alkalischer Entwicklung das empfindlichste.

Endlich versuchte ich eine Mischung von Jodsilber und Bromsilber, die sich für den gewöhnlichen sogenannten nassen photographischen Process als das empfindlichste Material ergeben hat (s. o.). Auch diese Mischung stand bei alkalischer Entwicklung dem reinen Bromsilber erheblich nach, übertraf aber an Empfindlichkeit das Jodsilber, so dass die Vermuthung gerechtfertigt ist, dass die gemischte Schicht im Wesentlichen vermöge ihres Bromgehalts wirkt.

Bei früheren Erfahrungen mit Trockenplatten war auch eine entwickelnde Wirkung der reinen Pyrogallussäure beobachtet worden, d. h. eine Pyrogalluslösung 1 : 200 brachte auf einer belichtete Platte ohne Gegenwart von salpetersaurem Silber oder Alkali ein Bild zum Vorschein.

Ich untersuchte auch diese Entwicklungsart, die ich zum Unterschied von den beiden andern die neutrale nennen will.

Bei dieser neutralen Entwicklung zeigte sich Jodbromsilber am empfindlichsten, ihm folgte Bromsilber, endlich das Jodsilber, also wiederum verschieden von saurer sowohl, als auch alkalischer Entwicklung. Eine geringe Spur Essigsäure (5 Tropfen Eisessig auf 100 Cub. Cent. Pyrogalluslösung) reicht schon hin, die Entwicklungsfähigkeit von reiner Pyrogalluslösung zu vernichten.

Dieser Umstand lässt die Vermuthung gerechtfertigt erscheinen, dass die neutrale Entwicklung, trotz der Differenz der Resultate, vermöge einer Spur Alkali vor sich geht, die sich vielleicht überall und namentlich auch in destillirtem Wasser findet.

Die alkalische Entwicklung erklärt sich durch eine directe Reduction, die die alkalische Pyrogallussäure schon auf nicht belichtetes

Bromsilber und Chlorsilber ausübt, die aber sicher noch leichter vor sich geht, wenn eine Zersetzung durch das Licht bereits eingeleitet ist. Jodsilber ist schwerer reduzirbar; daher gegen diese Entwicklungsmanier auch indifferenter.

Das Resultat der Versuche lässt sich im Folgenden kurz zusammenfassen:

1) Die photographische Empfindlichkeit von Chlorsilber, Bromsilber und Jodsilber ist nicht blos durch die Intensität und Farbe des Lichts, sondern auch wesentlich durch die Art der Entwicklung bedingt. Für saure Entwicklung und weisses Licht ist die Scala:

Jodsilber > Bromsilber > Chlorsilber[1])

für alkalische Entwicklung dagegen

Bromsilber > Chlorsilber > Jodsilber.

Bei farbigem Licht[2]) (die Schatten der Körper sind stets farbig, weil das Reflexlicht, welches sie erhalten, von farbigen Körpern ausgeht) bleibt die Empfindlichkeitsscala bei alkalischer Entwicklung dieselbe:

Bromsilber > Chlorsilber > Jodsilber,

für saure Entwicklung aber wird sie bei Trockenplatten:

Jodbromsilber > Bromsilber > Jodsilber.

Es ergiebt sich hieraus, dass Jodsilber in Trockenplatten, die man alkalisch entwickeln will, völlig überflüssig ist.

2) Bei nassen Platten und saurer Entwicklung erweist sich eine jodsilberreiche Mischung ($5\,AgJ + 1\,AgBr$) als die empfindlichste. Bei Trockenplatten sind bromsilberreichere Mischungen vorzuziehen.

3) Die Art der Präparation übt auf die relative Empfindlichkeit der drei Silberhaloidsalze, so weit meine Untersuchungen reichen, keinen wesentlichen Einfluss aus.

---

30. A. Basarow: Zur Frage über die Constitution der Ueberjodsäure.

(Eingegangen am 5 Febr.; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim).

In Nr. 1 dieser Berichte (VI., S. 2) findet sich die interessante Arbeit von J. Thomsen über das merkwürdige Verhalten der Ueberjodsäure. Eine Untersuchung derjenigen Verbindungen, zu welchen die allgemein angenommenen theoretischen Betrachtungen nicht gut passen, ist immer äusserst wichtig für den Fortschritt der Wissenschaft.

---

[1]) Das Zeichen > bedeutet hier „empfindlicher als."

[2]) D. h. bei Mangel an Violett und Indigo.

Doch scheinen mir die Schlussfolgerungen, welche Thomsen aus seinen Resultaten zieht, nicht folgerichtig. Seinen Ansichten über die Nothwendigkeit der Verdoppelung der Formel $H_5 IO_6$, über die Constitution der Ueberjodsäure und ihrer Salze, über die Vieratomigkeit des Sauerstoffs etc., kann ich nicht beistimmen. Dagegen hat Thomsen, wie ich glaube, den Weg zum richtigen Verständniss dieser Fragen selbst angedeutet in der Definition: die Ueberjodsäure ist vierbasisch und zehnatomig.

Am wahrscheinlichsten scheint mir folgende Ansicht über die Struktur der Ueberjodsäure.

Die Ueberjodsäure ist eine Verbindung des siebenatomigen Jodes mit einem Atom Sauerstoff und fünf Gruppen Hydroxyl. Ihre Molecularformel ist $H_5 JO_6$, ihre Strukturformel $(HO)_5 JO$. Von den 5 Hydroxylgruppen sind nur 2 Säurehydroxyle, die anderen 3 haben die Eigenschaften von Alkoholhydroxylen. Die Ueberjodsäure ist also 5-atomig, 2-basisch. Der Unterschied der Hydroxylgruppen kann durch folgende Formel ausgedrückt werden: $(HO)_2 JO(OH)_3$. In den normalen Salzen sind also 2 K, 2 Ag, etc. enthalten, bei ihrer Bildung entsteht die grösste Wärmeentwicklung. Aber auch die übrigen 3 Atome Wasserstoff können durch Metalle substituirt werden, ebenso, wie der Alkoholwasserstoff derjenigen organischen Säuren, für welche die Atomigkeit grösser ist als die Basicität. Die Zersetzbarkeit dieser basischen Salze durch Wasser würde wiederum an die Eigenschaften der Alkoholate erinnern. Saure Salze kann die Ueberjodsäure, wie es scheint, nicht bilden. Bei den Bedingungen ihres Entstehens erfolgt eine merkwürdige Zersetzung der Ueberjodsäure. Unter bedeutender Wärmeabsorption scheiden 2 Moleküle $H_2 O$ aus, und es entsteht das Salz einer Säure $(HO) JO_3$, welche zu der Ueberjodsäure in ähnlicher Beziehung steht, wie die Metaphosphorsäure zur Orthophosphorsäure, und welche man deshalb Metaüberjodsäure nennen könnte. Beim Erhitzen der neutralen überjodsauren Salze erfolgt eine ähnliche Zersetzung. Das Silbersalz $(AgO)_2 JO(OH)_3$ verliert schon unter 100° 1 Molekül H_2O und geht in $(AgO)_2 JO_2 (OH)$ über, aus welchem bei 200°, durch Ausscheidung von H_2O aus 2 Molekülen $(AgO)_2 JO_2 (OH)$, das Salz einer Säure $\left.\begin{matrix}(HO)_2 JO_2\\(HO)_2 JO_2\end{matrix}\right\} O$ entsteht, welche man als Pyroüberjodsäure bezeichnen könnte. In allen diesen Verbindungen ist das Jod siebenatomig.

Gegen diese Ansicht werden die Anhänger der constanten Valenz Vieles einzuwenden haben. Ich glaube aber, dass wir unsere theoretischen Vorstellungen den Thatsachen anpassen müssen, und nicht umgekehrt. Die Annahme der Mehratomigkeit der Haloide ist, wie

die ganze Atomigkeitslehre, nur ein Ausdruck nicht wegzuleugnender Thatsachen (Kämmerer, Pogg. Ann., 138, 414).

Vielen wird auch die Annahme der verschiedenen Bedeutung der Hydroxyle, die alle mit demselben Atom J verbunden sind, unannehmbar erscheinen. Wenn man aber von der Ansicht ausgeht, dass die Elemente zusammengesetzte Körper sind, und ihre Eigenschaften mit den Eigenschaften zusammengesetzter Gruppen und Radicale vergleicht, so erscheint die Verschiedenheit der Affinitätseinheiten polyvalenter Atome nicht nur möglich, sondern sogar sehr wahrscheinlich.

Kiew, den 21. Jan. / 2. Febr. 1873.

---

31. Victor Meyer und C. Wurster: Ueber die Nitroverbindungen der Fettreihe. Fünfte Mittheilung.

(Eingegangen am 6. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim).

In einer früheren Mittheilung über nitrirte Fettkörper wurde bereits des durch Einwirkung von Brom auf Natriumnitroäthan oder auf eine kalische Lösung von Nitroäthan entstehenden Bromproductes erwähnt,[1]) über dessen Zusammensetzung indess noch keine bestimmten Mittheilungen gemacht werden konnten, weil es nicht gelang, durch fortgesetzte Fractionirung ein reines Product zu erhalten. Das Rohproduct, ein nach Chlorpikrin riechendes, heftig zu Thränen reizendes Oel (die Fractionirung desselben ist eine äusserst belästigende Arbeit) destillirt zwischen 100 und 160° und wird durch anhaltende fractionirte Destillation in 2 Fractionen gespalten; die eine, von ca. 100—120° siedend, ist hauptsächlich unangegriffenes Nitroäthan; die zweite, um 150° siedend, wurde bei verschiedenen Operationen in verschiedenen Temperaturgrenzen aufgefangen, nämlich bei: 140—160°, 145—155°, 152—157°; ein wirklich constanter Siedepunkt wollte sich nicht zeigen. Brombestimmungen, mit diesen Fractionen ausgeführt, ergaben:

60,1 60,0 60,5 pCt. Brom

während Monobromnitroäthan 51,9, Dibromnitroäthan 68,66 pCt. Brom verlangt.

Hiernach konnte es kaum zweifelhaft sein, dass die höher siedenden Fractionen ein Gemisch von Mono- und Dibromnitroäthan seien, welche sich durch fractionirte Destillation nicht völlig von einander scheiden lassen. Wir haben nun, wie wir unten zeigen wollen, gefunden, dass es leicht ist, das Dibromnitroäthan ohne weiteres

---

[1]) V. Meyer und A. Billiet, diese Ber. V S. 1081.

absolut rein aus diesem Gemische abzuscheiden; für die Reindarstellung des Monobromnitroäthan aber bleibt nur der in diesem Falle sehr zeitraubende und beschwerliche Weg, die fractionirte Destillation der Substanz bis zum Zustande möglichster Reinheit fortzusetzen.

Monobromnitroäthan.

Dasselbe wird aus der bei 140—160° siedenden Fraction durch Destillation abgeschieden; es bildet ein sehr schweres, äusserst stechend riechendes Oel, das bei 145—148° ohne Zersetzung siedet. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_2H_4 \begin{matrix} Br \\ NO_2 \end{matrix}$

	Berechnet.	Gefunden.	
C	15,6	15,76	
H	2,9	3,2	
N	9,1	9,16	
Br	51,94	52,8	53,18

Wie die Analyse zeigt, ist die Verbindung fast reines Monobromnitroäthan, doch zeigt der etwas zu hohe Bromgehalt, dass derselben noch immer etwas der bromreicheren Verbindung anhaftet, welche völlig zu entfernen nicht gelang.

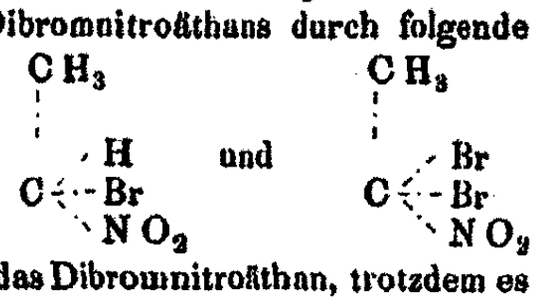
Das Monobromnitroäthan enthält wie das Nitroäthan selbst, H und die NO_2 Gruppe an demselben Kohlenstoffatom und besitzt demnach saure Eigenschaften; in starkem wässrigem Kali oder Ammoniak löst es sich unter Erhitzung auf, mit concentrirter Natronlauge giebt es sogleich eine krystallinische Verbindung, die aber in Wasser oder Alkohol so leicht löslich ist, dass sie nicht von Natronlauge befreit werden konnte. Mit alkoholischem Ammoniak erstarrt es zu einem Brei glänzender Krystallblättchen. Alle die so erzeugten Salze enthalten aber schon Brommetall beigemischt, was auf weitergehende Zersetzung deutet, demzufolge lässt sich das Monobromnitroäthan auch nicht durch Lösen in Alkalien und Ausfällen mit Säuren reinigen. Versetzt man die kalische Lösung desselben mit Schwefelsäure, so scheidet sich das Oel wieder ab (unter vorübergehender Grünfärbung der Flüssigkeit), allein demselben ist nun etwas von einem andern Körper, vermuthlich Nitroalkohol, beigemengt; der Siedepunkt des abgeschiedenen und getrockneten Oels ist weniger constant und die letzten Antheile zersetzen sich bei der Destillation unter gelinder Verpuffung und Entwicklung von schwarzen, russenden Dämpfen.

Die Einwirkung des alkoholischen Ammoniaks in höherer Temperatur, welche zu einem nitrirten Aethylamin zu führen verspricht, sind wir beschäftigt zu untersuchen.

Dibromnitroäthan.

Diese Verbindung, welche in den oben erwähnten, höher siedenden Fractionen enthalten ist, konnte aus diesen durch Rectifikation

nicht abgeschieden werden. Die folgende Betrachtung führte endlich zu einem Wege der Reindarstellung. Drückt man die Constitution des Mono- und Dibromnitroäthans durch folgende Formeln aus:



so sieht man, dass das Dibromnitroäthan, trotzdem es reicher an negativen Gruppen ist, vermuthlich keine sauren Eigenschaften besitzen wird, weil sich kein Wasserstoffatom an dem mit NO_2 verbundenen Kohlenstoffatom befindet. Diese Verschiedenheit wurde durch den Versuch bestätigt. Schüttelt man die höher siedenden Fractionen mit Kalilauge, so löst sich ein grosser Theil (Monobromverbindung) unter starker Erhitzung (die Lösung erstarrt bei grosser Concentration zu Krystallen), während ein schweres Oel ungelöst bleibt, das selbst von der concentrirtesten Kalilauge nicht verändert wird. Dies ist chemisch reines Dibromnitroäthan. Mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet bildet es ein wasserhelles, sehr bewegliches, mit Wasser nicht mischbares schweres Oel von dem nämlichen stechenden Geruche wie die Monobromverbindung, welches vom ersten bis letzten Tropfen bei 162—164° (uncorr.) siedet. Von der Reinheit dieses Körpers überzeugten wir uns durch eine Brombestimmung:

	Berechnet.	Gefunden.
Br	68,66	68,21.

Zürich, den 4. Februar 1873.

---

32. Heinrich Brunner: Beiträge zur Auffindung des Digitalins und Atropins.

(Eingegangen am 8. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Der Nachweis von Digitalin bei gerichtlichen Untersuchungen ist bekanntlich mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, da dasselbe, wenn schon für die reine Substanz ziemlich gute Reactionen bekannt sind, bei gerichtlichen Untersuchungen meist in einer Form erhalten wird, welche den Reagentien die gewünschte Wirkung erschweren.

Arbeitet man nach dem Verfahren von Stas-Otto, so wird der grösste Theil des Digitalins als harzartiger Rückstand aus der sauren, ätherischen Lösung erhalten, während der geringere Theil desselben in die alkalische Aetherlösung übergeht. Aus Letzterer erhalten ist es von Delphinin nicht zu unterscheiden, welches bei Verdampfen mit Phosphorsäure und auch beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure und

Bromwasser dieselben Farbenerscheinungen wie Digitalin giebt, ein Umstand, der noch dadurch erschwert wird, dass die Phosphorsäure-Reaction auch das Aconitin mit dem Delphinin und Digitalin theilt; man ist daher zum Nachweis des letzteren auf den Auszug mit saurem Aether beschränkt, aus welchem es aber nur in seltenen Fällen glückt die wesentlichste Reaction (rothe Färbung mit H_2SO_4 und Bromwasser) zu erhalten. -- Dieses veranlasste mich, nach einer möglichst sicheren Reaction zu suchen.

Ausgehend von dem Umstand, dass das Digitalin als ein Glycosid sich mit Schwefelsäure in Zucker und Digitalretin spaltet, versuchte ich die Pettenkofer'sche Gallenreaction, welche gleichzeitig die empfindlichste Zuckerreaction ist, in Anwendung zu bringen, was auch recht glücklich gelang.

Die geringste Spur Digitalin in Wasser gelöst, mit einer verdünnten wässerigen Auflösung von eingetrockneter Galle versetzt, giebt nach dem Zufügen von conc. H_2SO_4, bis sich die Flüssigkeit auf etwa 70° erwärmt, eine prächtig rothe Färbung. Operirt man so, dass die Schwefelsäure sich nicht mit der wässerigen Lösung mischt, so erhält man Anfangs eine rothe Zone, die sich allmählich über der ganzen Lösung verbreitet.

1 CC. einer Aufkochung von 0,3 Grm. Fingerhutblättern in 180 Grm. Wasser gab mir noch ganz scharf diese Reaction.

Zwei Schoppen bairisches Bier, der eine mit 0,05, der Andere mit 0,03 Grm. Digitalin versetzt, wurden von sehr geübten Arbeitern des Laboratoriums nach der Stas-Otto'schen Methode untersucht. Aus beiden Untersuchungsobjecten gelang es nicht mit der Schwefelsäure-Brom-Reaction das Digitalin nachzuweisen, während, als mit einem Glasstabe eine minimale Quantität des erhaltenen Rückstandes aufgenommen wurde, nach dem Abspülen desselben mit Wasser, diese Flüssigkeit ganz intensiv die Pettenkofer'sche Reaction gab.

So weit ich es habe verfolgen können geben alle Glycoside diese Reaction (ich prüfte bislang: Amygdalin, Salicin, Phloridzin, Quercitrin, Aesculin und Glycyrrhizin) in fast gleich scharfer Weise wie Digitalin, was jedoch die Anwendung derselben bei gerichtlichen Untersuchungen insofern nicht hindert, als der chemische Nachweis eines Pflanzengiftes fast ausnahmslos in Beziehung zur vorhergegangenen physiologischen Wirkung zu bringen ist. Erkennen wir doch z. B. das Pikrotoxin nur durch die Reduction der Fehling'schen Kupferlösung, die eine so grosse Anzahl der verschiedensten organischen Stoffe mit ihm theilt.

Wichtig ist nur noch das Verhalten anderer hier in Frage kommender Stoffe gegenüber der Pettenkofer'schen Reaction. Dem Rückstand aus sauerem Aether könnten Spuren Milchsäure (aus Pflanzensäften, Magensaft etc.) und Weinsäure (zum Extrahiren ange-

wendet) beigemengt sein; beide geben die Gallenreaction nicht. Ferner werden aus der sauren Lösung neben Digitalin noch Colchicin, Spuren Atropin und Pikrotoxin erhalten, alle drei geben die Pettenkofer'sche Probe gleichfalls nicht. Ebenfalls unterscheidet sich das Digitalin durch dieses Verhalten gegen Gallensäuren von Delphinin und Aconitin, sowie von allen Alkaloiden, die ich darauf prüfte, mit Ausnahme natürlich derjenigen, welche wie z. B. das Narcotin sich allein schon mit Schwefelsäure roth färben.

Abgesehen von der Pupillen-erweiternden Wirkung dient als chemische Reaction auf Atropin in gerichtlichen Fällen bislang nur der angenehme Blumengeruch, welcher entsteht, wenn man Atropin in ein erhitztes Gemenge von Kaliumbichromat oder Ammonmolybdat mit Schwefelsäure einträgt und dann in die erhitzte Masse Wasser einspritzt. (Pfeiffer und Herbst). Diese Reaction, so elegant sie ist, erfordert dennoch viel Gewandheit und ist nicht unabhängig von Zufälligkeiten. Nach meinen Versuchen tritt der characteristische Blumenduft unfehlbar ein, wenn man auf einige Krystalle Chromsäure in einer kleinen Porzellanschale etwas Atropin bringt und nun gelind so lange erwärmt, bis die Chromsäure durch beginnende Reduction zum Chromtrioxyd grüne Farbe annimmt.

Zürich, 6. Februar 1873.

(Analytisches Laboratorium des Polytechnikums).

---

33 O. Lange: Ueberführung des Glycerins in Aceton.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg)

(Eingegangen am 8. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Das Produkt der Einwirkung von Brom auf Dichlorhydrin ist von Carius (Ann. Chem. Pharm. 155. 35) aus dem Verhalten gegen Barythydrat und gegen Alkohol als ein Substitutionsprodukt des Acetons, als Dichlordibromaceton erkannt worden. Es war dieses das erste Beispiel der Ueberführung eines Glycerinderivats in ein Acetonderivat. Es erschien interessant die Ueberführung in Aceton selbst auszuführen, um so die Darstellung von Aceton aus Glycerin bewirkt zu haben. Auf Veranlassung und unter Leitung des Hrn Professor Carius habe ich dahin zielende Versuche angestellt.

Krystallisirtes Dichlordibromaceton wurde unter Wasser der Einwirkung von granulirtem Zink ausgesetzt. Durch etwas Schwefelsäure und zeitweises Erwärmen wurde die Reaction eingeleitet und begünstigt. Eine höhere Temperatur als 40° hemmt die Reaction, da das

alsdann schmelzende Dichlordibromaceton das Zink umhüllt und weiterer Einwirkung entzieht. Die Reaction verlief langsam unter Bildung von Bromwasserstoff und nahm mehrere Wochen in Anspruch. Aus der alsdann vom Zink abgegossenen Flüssigkeit wurde durch Destillation und nachfolgende Entwässerung mittelst Chlorcalcium eine brennbare Flüssigkeit von ungefähr dem Siedepunkte des Acetons (58°) erhalten; jedoch enthielt sie noch einen bromhaltigen Körper, wahrscheinlich Isopropylbromür (Siedepunkt 60—63°) entstanden aus einer secundären Einwirkung des Reductionsmittels nach der Gleichung

$$C_3 H_2 Cl_2 Br_2 O + H_{10} = C_3 H_7 Br + Br H + 2 Cl H + H_2 O.$$

Aceton und Isopropylbromür haben so naheliegende Siedepunkte, dass sie durch fractionirte Destillation nicht zu trennen sind. Leicht gelang die Abscheidung des Acetons durch Darstellung seiner Verbindung mit saurem schwefligsaurem Natron. Die Analyse derselben ergab die folgende Zusammensetzung:

Berechnet für $C_3 H_6 O . S Na H O_3$		Gefunden.
C	22.22	22.24
H	4.32	4.44
Na	14.19	14.25

Die Natriumbestimmung wurde durch Glühen und Abdampfen von Schwefelsäure über dem Glührückstand ausgeführt.

Auch durch Jodwasserstoff gelang die Reduction des Dichlordibromacetons zu Aceton; das auf diesem Wege erlangte saure schwefligsaure Acetonnatron lieferte beim Glühen 43.4 pCt. schwefelsaures Natron, die Theorie verlangt 43.23 pCt.

Eine theilweise Reduction des Dichlordibromacetons gelang nicht; niemals konnte ein Produkt mit weniger Chlor- oder Bromgehalt als Dichlordibromaceton isolirt werden. Eine bei der ersten Einwirkung von Jodwasserstoff entstehende, durch Jod dunkel gefärbte schwere Flüssigkeit liess keine bestimmte Verbindung isoliren, weshalb sogleich überschüssiger Jodwasserstoff angewendet und sofort Aceton erhalten wurde.

34. O. Lange: Ueber eine neue Verbindung von der Zusammensetzung der Cyanwasserstoffsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

Die Eigenschaft des Epichlorhydrins die Elemente mancher Moleküle direct zu addiren, namentlich die Aufnahme von Salzsäure unter Bildung von Dichlorhydrin, veranlasste, sein Verhalten gegen Blausäure zu studiren. In der erwarteten Richtung gelangen die Versuche nicht; weder Chlorcyanhydrin noch aus diesem resultirende Säuren

konnten aufgefunden werden. Dagegen führte die Untersuchung zu einem interessanten und ganz unerwarteten Resultate.

Wasserfreie Blausäure und Epichlorhydrin waren zu gleichen Theilen in Röhren eingeschmolzen dem Sonnenlichte ausgesetzt. Nach Verlauf von drei Monaten war der Inhalt der Röhren fest und schwarz. Aus der mit Wasser vermischten kohligen Masse von alkalischer Reaction wird durch Schütteln mit Aether die neue Verbindung ausgezogen. In grössern Quantitäten wurde dieselbe dargestellt, indem wie oben beschickte Röhren im Wasserbad 14 Tage hindurch auf 40—60° erwärmt wurden, bis der Inhalt fest wurde. Bei höherer Temperatur wurde es nicht erhalten. Die durch Abdestilliren des Aethers aus den Aetherauszügen erhaltenen Krystalle wurden durch Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol gereinigt; immer blieben dieselben jedoch rothbraun, im durchfallenden Licht granatroth. Sie treten in den Krystallen der Cyanursäure ähnlichen Formen auf. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurden Krystalle von zwei Millimeter Durchmesser erlangt.

Die Analyse der erhaltenen Substanz ergab:

Für C N H berechnet		I	II	III	IV	V
C	44.44	44.92	45.80	46.08		
H	3.70	6.05	4.28	4.39		
N	51 8				51.88	52.49

Die Resultate dieser Analyse stimmen mit der vorausgesetzten Zusammensetzung schlecht; was indessen wahrscheinlich in der leichten Zersetzbarkeit der Substanz unter Bildung kohliger Massen begründet ist; denselben Grund hat offenbar auch die Färbung der Substanz, da ich dieselbe in kleinen Mengen oft fast farblos erhielt.

Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser, auch in Alkohol, namentlich in heissem; schwer in Aether. Ihre Lösung reagirt neutral. Beim Erhitzen mit Wasser tritt Zersetzung unter Abscheidung humusartiger Flocken ein. Für sich erhitzt verpufft der Körper unter Verbreitung von Blausäuregeruch. Durch Barythydrat wird Ammoniak entwickelt, und es scheidet sich viel kohlensaurer Baryt aus. Aus der Lösung wurde alles Barium durch Kohlensäure gefällt, und es blieb in derselben ein krystallinischer, Barium-freier Körper gelöst, dessen Analyse und Eigenschaften Glycocoll vermuthen lassen.

Berechnet für $C_2 H_5 NO_2$		Gefunden.		
		I	II	III
C	32.00	32.19	—	—
H	6.66	7.32	—	—
N	18.66	—	19.5	18.8

Die beim Zerreiben knirschenden Krystalle besitzen süssen Geschmack. In Lösung verhindert der Körper in geringer Menge die Fällung des schwefelsauren Kupfers durch Kalihydrat. Er bildet Salze

mit Oxalsäure, Salpetersäure, Salzsäure. Das letzte Salz geht Doppelverbindungen ein mit Quecksilber- und Platinchlorid. Die wässerige Lösung des Glycocolls mit Kupferoxyd gekocht lieferte ein Kupfersalz; durch Glühen lieferte dies 35.15 pCt. Kupferoxyd; die Formel

$$(C_2 H_4 NO_2)_2 Cu + H_2 O$$

verlangt 35.25 pCt.

Nimmt man diese Bildung von Glycocoll mit der obigen allerdings noch unvollständigen analytischen Bestimmung des ursprünglichen Körpers zusammen, so ergiebt sich, als höchst wahrscheinlich, dass der letztere ein Polymeres der Cyanwasserstoffsäure ist. In diesem Falle erklärt sich die Bildung des Glycocolls aus folgender Gleichung: $C_3 H_3 N_3 + Ba H_2 O_2 + H_2 O = C_2 H_5 NO_2 + C Ba O_3 + 2 N H_3$. In dem Polymeren der Blausäure wäre alsdann wohl eine Verbindung zweier Cyan- mit einer Isocyangruppe zu suchen.

Die Untersuchung dieses Körpers wird im Laboratorium des Hrn. Professor Carius zu Marburg fortgesetzt.

(Ausgeführt bis Ende August 1871.)

---

35. Lothar Meyer: Zur Systematik der anorganischen Chemie.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 10. Febr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In der ersten Abhandlung dieses Jahrgangs, S. 2 dieser Berichte, hat Hr. Julius Thomsen den experimentellen Nachweis gebracht, dass die Ueberjodsäure als eine zweibasische Säure zu betrachten ist, wenn man in ihrem Molekulargewicht nur ein Atom Jod annimmt, dagegen als vierbasische, sobald man der Ansicht huldigt, die Molekel derselben enthalte zwei Atome Jod. Er giebt der letzteren Auffassung den Vorzug und bedient sich daher der Rammelsbergschen Formel $H_4 J_2 O_9 . 3 H_2 O$ für die Ueberjodsäure.

Um von der Atomverkettung in dieser Verbindung Rechenschaft zu geben, bedient sich Hr. Thomsen einer Schablone, welche auf der Voraussetzung ruht, dass das Atom des Jodes einwerthig, das des Sauerstoffes aber vierwerthig sei. Gegen diese Unterstellung möchte ich mir eine Bemerkung zu machen erlauben.

Ich habe an einem anderen Orte[1]) mehrfach darauf hingewiesen, dass die Uebertragung des aus der Zusammensetzung gasförmiger Verbindungen hergeleiteten Begriffes des chemischen Werthes auf tropf-

---

[1]) Die modernen Theorien der Chemie und ihre Bedeutung für die chemische Statik, 2. Aufl. §. 151, S. 285; §. 177, 178, S. 335 ff. u. a. a. O.

bare und starre Verbindungen sehr misslich ist, und dass das Gesetz der Atomverkettung höchst wahrscheinlich erheblicher Modificationen, Einschränkungen oder Erweiterungen bedürfen wird, um von der Zusammensetzung auch der nicht gasförmigen Verbindungen genügende Rechenschaft geben zu können, seine Anwendung auf solche Verbindungen daher zunächst nur versuchsweise zu geschehen hat.

Versucht man nun eine solche Anwendung auf die Ueberjodsäure, so ist es, meiner Ansicht nach, sehr gezwungen, hier den Sauerstoff als vierwerthig, das Jod aber, obschon es Verbindungen wie JCl_3 und JCl_4 bildet, als einwerthig anzusehen. Ich will die Möglichkeit nicht bestreiten, dass unter Umständen vielleicht auch ein Sauerstoffatom, analog dem Schwefel, Selen und Tellur, mehr als zwei Affinitäten äussern könnte; es scheint mir aber unzulässig, die Constitution der Ueberjodsäure nicht auf die Eigenthümlichkeit des Jodes, sondern auf eine solche des Sauerstoffes zurückzuführen. Diese Unzulässigkeit scheint mir aus dem natürlichen, nach den Zahlenwerthen der Atomgewichte geordneten Systeme der Elemente hervorzugehen, mit welchem Hr. Mendelejeff und ich[1]) uns in den letzten Jahren mehrfach beschäftigt haben. In diesem Systeme ist die Zusammensetzung der Oxyde und Hydrate, wie zuerst Hr. Mendelejeff gezeigt hat[2]), eine so regelmässige periodische Funktion des Atomgewichtes und somit der Stellung jedes Elementes im Systeme, dass ihre Ursache nur in der Natur der Elemente selbst gesucht werden kann. Betrachten wir z. B. nur die vier aufeinander folgenden natürlichen Familien:

Si,	P,	S,	Cl,
Ti,	V,	Cr,	Mn,
—,	As,	Se,	Br,
Zr,	Nb,	Mo,	—,
Sn,	Sb,	Te,	J,
Pb,	Ta,	W,	—,

so finden wir sowohl in den Hauptreihen, wie in den Nebenreihen, auf deren Zugehörigkeit zu jenen ich bereits vor mehreren Jahren die Aufmerksamkeit der Chemiker gelenkt habe[3]), dieselbe regelmässige Reihenfolge der Hydrate. Schreiben wir alle Formeln so, dass sie je zwei Atome des characteristischen Elementes enthalten[4]), so haben wir z. B. für die Zusammensetzung der den höchsten Oxyden ent-

---

[1]) Für die Literatur und die Uebersicht des Systemes verweise ich auf den IX. Abschnitt meiner oben angeführten Schrift.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 1871, 8. Suppl.-Band., S. 141 ff. In meiner oben angeführten Schrift ist S. 380 die betreffende Stelle der Abhandlung des Hrn. Mendelejeff fälschlich mit „a. a. O. S. 141," statt wie vorstehend citirt worden.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 1870, 7. Suppl.-Bd., S. 357.

[4]) Diese Formeln sollen nicht die uns meist ganz unbekannten Molekulargewichte darstellen.

sprechenden vier Wasserstoffatome enthaltenden Hydrate oder der ihnen entsprechenden Salze folgende Schablonen:

$H_4 Si_2 O_6$	$H_4 P_2 O_7$	$H_4 S_2 O_8$	$H_4 Cl_2 O_9$
$H_4 Ti_2 O_6$	$H_4 V_2 O_7$	$H_4 Cr_2 O_8$	$H_4 Mn_2 O_9$
—	$H_4 As_2 O_7$	$H_4 Se_2 O_8$	$H_4 Br_2 O_9$
$H_4 Zr_2 O_6$	$H_4 Nb_2 O_7$	$H_4 Mo_2 O_8$	—
$H_4 Sn_2 O_6$	$H_4 Sb_2 O_7$	$H_4 Te_2 O_8$	$H_4 J_2 O_9$
$H_4 Pb_2 O_6$	$H_4 Ta_2 O_7$	$H_4 W_2 O_8$	—

und ebenso für die nur zwei Wasserstoffatome oder deren Aequivalent enthaltenden Hydrate und Salze:

$H_2 Si_2 O_5$	$H_2 P_2 O_6$	$H_2 S_2 O_7$	$H_2 Cl_2 O_8$
$H_2 Ti_2 O_5$	$H_2 V_2 O_6$	$H_2 Cr_2 O_7$	$H_2 Mn_2 O_8$
—	$H_2 As_2 O_6$	$H_2 Se_2 O_7$	$H_2 Br_2 O_8$
$H_2 Zr_2 O_5$	$H_2 Nb_2 O_6$	$H_2 Mo_2 O_7$	—
$H_2 Sn_2 O_5$	$H_2 Sb_2 O_6$	$H_2 Te_2 O_7$	$H J O_8$
$H_2 Pb_2 O_5$	$H_2 Ta_2 O_6$	$H_2 W_2 O_7$	—

Wenngleich bis jetzt nur ein Theil dieser Hydrate selbst, für einen andern Theil nur entsprechende Salze, und für einige auch diese noch nicht dargestellt sind, so genügen die vorhandenen Beobachtungen doch zum Nachweise einer durchgreifenden Regelmässigkeit in der Zusammensetzung solcher homologer Verbindungen der Elemente. Diese Gesetzmässigkeit würde noch sehr viel grösser erscheinen, wenn die Experimental-Untersuchungen auf die Erforschung derselben mehr als bisher gerichtet gewesen wären.

Aus obigen Reihen homologer Formeln geht hervor, dass die Jodsäure $H_4 J_2 O_9$ und ihre Salze, der Zusammensetzung nach betrachtet, in eine und dieselbe Categorie gehören mit der bei Mitteltemperatur getrockneten Kieselsäure, Titansäure und Metazinnsäure, den augitischen Silicaten, den Pyrophosphaten, den sogen. Metantimoniaten, den neutralen, sauren und übersauren Sulfaten, Chromaten etc., während die Säure $H_2 J_2 O_8$ den Metaphosphaten, den sogen. gewöhnlichen Antimoniaten, den Pyrosulfaten, Parachromaten, den Perchloraten und Permanganaten homolog zusammengesetzt ist.

Will man, was meiner Ansicht nach wohl etwas verfrüht sein dürfte, diese Regelmässigkeiten auf den Begriff des chemischen Werthes zurückführen, so bleibt offenbar nichts anderes übrig, als die Gruppe des Si und Ti für vier-, die des P und V für fünf-, die des S und Cr für sechs- und endlich die des Cl und Mn für siebenwerthig zu erklären. Bezeichnen wir mit v die Zahl, welche dem so bestimmten chemischen Werthe (der Valenz) der Elemente entsprechen würde, so wird, wie leicht ersichtlich, die Zusammensetzung der oben aufgeführten so wie der meisten sonstigen, den höchsten Oxyden zugehörigen Hydrate durch die eine allgemeine Formel:

$$H_{2n} X_2 O_{v+n} \text{ oder } H_n X O_{\frac{v+n}{2}}$$

ausgedrückt, in welcher X das Atomgewicht irgend eines Elementes, v dessen in der angegebenen Art aus seiner Stellung im Systeme abgeleiteten chemischen Werth und n eine kleine ganze Zahl bezeichnet, die, wenn nur basische oder saure Wasserstoffatome in die Formel aufgenommen werden, das sogen. Krystallwasser aber unberücksichtigt bleibt, nur selten grösser als 4 ist. Unter diesen allgemeinen Ausdruck fallen z. B. nachstehende Oxyde, Hydrate und Salze:

	v = 1	v = 2	v = 3	v = 4	v = 5	v = 6	v = 7
n = 0	Na_2O Cu_2O	Mg_2O_2 Zn_2O_2	Al_2O_3 B_2O_3	Si_2O_4 Ti_2O_4	P_2O_5 V_2O_5	S_2O_6 Cr_2O_6	(Cl_2O_7) (Mn_2O_7)
n = 1	$H_2Na_2O_3$ $H_2K_2O_3$ $H_2Rb_2O_3$ $H_2Cs_2O_3$	—	$H_2Al_2O_4$ (Diaspor) $MgAl_2O_4$ (Spinell) $H_2B_2O_4$	$H_2Si_2O_5$ (Opal?)	$H_2P_2O_6$ SrV_2O_6 $FeNb_2O_6$ $K_2Sb_2O_6$ $FeTa_2O_6$	$H_2S_2O_7$ $K_2Cr_2O_7$ $Na_2Mo_2O_7$	$H_2Cl_2O_8$ $H_2Mn_2O_8$
n = 2	—	$H_4Mg_2O_4$ $H_4Ca_2O_4$ $H_4Zn_2O_4$ $H_4Sr_2O_4$ $H_4Cd_2O_4$ $H_4Ba_2O_4$	$H_2Ag_2B_2O_5$	$Ca_2Si_2O_8$ (Wollastonit) $Fe_2Ti_2O_6$ (Titaneisen) $H_4Sn_2O_6$ (Metazinnsäure)	$H_4P_2O_7$ $Ag_4V_2O_7$ $H_4Nb_2O_7$ $K_4Sb_2O_7$	$H_2KS_2O_8$ $K_4Cr_2O_8$ $K_4Se_2O_8$ $Pb_2Mo_2O_8$ $K_4Te_2O_8$ $Ca_2W_2O_8$	$K_4J_2O_9$
n = 3	—	—	$H_6Al_2O_6$ (Hydrargillit) $H_6Be_2O_6$ (Sassolin)	$H_4CaSi_2O_7$ (Okenit)	$H_6P_2O_8$ $Ag_6V_2O_8$ $Ag_6As_2O_8$	—	$Pb_3J_2O_{10}$
n = 4	—	—	—	$Zn_4Si_2O_8$ (Willemit) $Be_4Si_2O_8$ (Phenakit)	$H_8Sb_2O_9$ (Antimonocker v. Constantine)	$H_8S_2O_{10}$ $H_4Li_4S_2O_{10}$ $H_8W_2O_{10}$	$Zn_4J_2O_{11}$
n = 5	—	—	—	—	—	$H_4K_2Te_2O_{11}$	$Ag_{10}J_2O_{13}$ $H_{10}J_2O_{13}$

Die Zusammensetzung der den niederen Oxydationsstufen zugehörigen Hydrate wird durch analoge Formeln, z. B.:

$$H_{2n}X_2O_{v+n-2} \text{ oder } H_nXO_{\frac{v+n}{2}-1}$$

$$H_{2n}X_2O_{v+n-4} \text{ oder } H_nXO_{\frac{v+n}{2}-2} \text{ etc.}$$

ausgedrückt. Unter erstere fallen z. B. die Nitrite, Phosphite, Sulfite und Chlorate, unter die zweite die Hypophosphite, Schützenberger's wasserstoffschweflige Säure, die Chlorite etc.

Analoge Schablonen drücken die Zusammensetzung der Chloride, Oxychloride etc. aus. Ob in diesen für v derselbe Werth zu setzen ist, welcher für die Oxyde und Hydrate gilt, ist zur Zeit nicht mit Sicherheit zu entscheiden. Dass für viele Elemente die den höchsten Oxyden und Hydraten entsprechenden Chloride uns zur Zeit unbekannt sind, ist kein Grund gegen die Annahme eines überall gleichen Werthes von v.

Ob diese Grösse mit der Valenz oder dem chemischen Werthe der Elemente zu identificiren ist oder nicht, möchte ich zunächst dahingestellt seinlassen und die Zahl v lieber vorläufig als „Verwandtschaftsindex" bezeichnen, um möglichst jeden Einfluss vorgefasster Meinungen auf die mit Hülfe dieses rein empirisch bleibenden Index durchzuführende Classification der anorganischen Verbindungen fern zu halten.

Diese Classification führt, wie leicht ersichtlich, zu einem Systeme von Reihen homologer und heterologer Verbindungen, welches dem von Gerhardt in die organische Chemie eingeführten vollkommen analog ist. Die nach einer und derselben allgemeinen Formel, z. B. nach der oben benutzten $H_nXO_{\frac{v+n}{2}}$, zusammengesetzten Verbindungen bilden zwei Arten von Reihen, in deren einer n, in der anderen X, und damit v veränderlich ist. Diesen parallel gehen wieder andere Systeme von Reihen, in welchen statt v kleinere Werthe (wie v — 2, v — 4 etc., seltener auch v—1, v—3 etc.), ferner solche, in welchen statt O und H andere Elemente auftreten. Ich glaube, dass die Analogie mit dem seit zwanzig Jahren mit grossem Erfolge ausgebauten Systeme der organischen Chemie ganz unverkennbar ist.

Dass die gegenwärtig vorhandene Systemlosigkeit der anorganischen Chemie nicht lange mehr beibehalten werden kann, wird jeder zugeben, der nur eine Anzahl auch der besten neueren Hand- und Lehrbücher durchzusehen sich die Mühe nimmt. Die Willkür, gegen deren schrankenlose Herrschaft in der organischen Chemie A. Laurent vor jetzt 20 Jahren in seiner „*Méthode de chimie*" zu Felde zog, herrscht jetzt noch, trotz aller modernisirten Form, in der anorganischen Chemie; und ihrer Ueberwindung stehen dieselben Hindernisse entgegen, welche er schon damals so scharf und rücksichtslos kritisirte: das dualistische Kleid der beobachteten Thatsachen und die Weglassung von Wasserstoff und Sauerstoff aus den chemischen Formeln solcher Verbindungen, aus welchen sie sich leicht als werth-

loses Wasser austreiben lassen. Diese beiden und noch einige kleinere Hindernisse lassen zur Zeit noch jeden Versuch, eine rationelle Classification der anorganischen Verbindungen vollständig durchzuführen, auf weniger als halbem Wege scheitern. Es ist zunächst nothwendig, das vorhandene Beobachtungsmaterial kritisch neu zu bearbeiten, besonders auch diejenigen anorganischen Verbindungen aufzusuchen, welche weder in das dualistisch-electrochemische, noch in das typische System hineinpassen, und keinen ihrer Bestandtheile, wie werthlos er auch scheinen möge, zu vernachlässigen oder zu ignoriren.

Im hiesigen Laboratorium werden in diesem Sinne gegenwärtig die Chloride und Oxychloride des Schwefels und des Molybdänes bearbeitet, hoffentlich in nächster Zeit auch noch die einiger anderer Elemente. Aber die Kräfte eines einzigen Laboratoriums sind gering, und nur wenige Laboratorien schenken gegenwärtig der anorganischen Chemie besondere Aufmerksamkeit. Dem fast überwältigenden Material gegenüber, das reiche Ausbeute verspricht, wäre es ohne Zweifel im Interesse der gleichförmigen Entwicklung der Wissenschaft sehr wünschenswerth, wenn sich wieder mehr Kräfte als bisher der Bearbeitung der anorganischen Chemie zuwenden wollten.

Carlsruhe, chem. Laboratorium des Polytechnicums, 3. Febr. 1873.

---

36. H. Fudakowski: Zur Lehre von dem Activwerden des Sauerstoffs bei langsamen Oxydationen.

(Eingegangen am 10. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Kohlenwasserstoffe des Erdöls, und zwar die flüchtigsten Theile desselben, die das Petroleumbenzin oder das Benzin des Handels bilden [Siedep. über 30° C., steigend bis 100° C. und darüber. — Spec. Gew. 0,67—0,68 bei 22° C.], bieten ein neues, für die Richtigkeit der von Schönbein aufgestellten Lehre sprechendes Beispiel.

Wird Benzin in einem geräumigen, nur zum kleinen Theil damit gefüllten Gefäss, unter häufigem Oeffnen und Schütteln einige Tage bei Sommertemperatur der Einwirkung des directen Sonnenlichts ausgesetzt, so wirkt es oxydirend und die darüber stehende Luft giebt Ozonreactionen. Im diffusen Tageslicht, ja sogar in einem dunklen Raum und bei niedriger Temperatur, erlangt es auch diese Eigenschaft, allein es bedarf dann einer viel längeren Zeit Die langsame Verdunstung scheint also dabei die Hauptrolle zu spielen.

Dieses activgewordene Benzin wirkt oxydirend:

Schüttelt man es einige Minuten mit einer reinen Jodkaliumlösung, so wird diese gelb, und es lässt sich in derselben mit Schwefelkohlen-

stoff oder Stärkekleister leicht Jod nachweisen, während das Benzin durch das darin gelöste Jod rosenroth gefärbt erscheint.

Mit Jodkaliumstärkekleister imprägnirte Papierstreifen werden in wenigen Minuten gebräunt und erscheinen beim nachfolgenden Anfeuchten gebläut, wenn man sie bei Zimmertemperatur in dem Dampf des activgewordenen Benzins aufhängt.

Es zerstört Indigo, wenn man es mit einer verdünnten Lösung desselben schüttelt.

Es bläut Guajaktinctur: damit imprägnirte, in seinem Dampf aufgehängte Papierstreifen. Der Einfluss des porösen Papiers — worauf man schon bei dieser Ozonreaction aufmerksam gemacht hatte — lässt sich hier vollständig ausschliessen. Diese Färbung des Guajakharzes, beruht auf Oxydation desselben, wie es auch H. Struve in seiner Arbeit über die Einwirkung des activen Sauerstoffs auf Pyrogallussäure nachgewiesen hat.

Es entfärbt langsam — beim Schütteln mit demselben — verdünnte wässrige Lackmuslösung und alkoholische Cyaninlösung.

Optisch wirksame Farbstoffe, die bei der Einwirkung anderer Oxydationsmittel ihre Eigenschaft, Absorptionsbänder zu geben, leicht einbüssen, werden durch activgewordenes Benzin ähnlich verändert. So verhält sich z. B., in neutraler oder schwach saurer Lösung, ein Derivat des Bilirubins der Galle: das im Harn auftretende Urobilin, das in verdünnter Lösung bei den genannten Einwirkungen seine Farbe verändert, rein gelb wird, und die Eigenschaft verliert, ein Absorptionsband bei der Frauenhofer'schen Linie F zu geben.

Schüttelt man solches activgewordenes Benzin mit Wasser aus, so giebt dieses noch neutral reagirende Wasser folgende Reactionen, die auf Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd hinweisen: Mit Jodkaliumstärkekleister und einer Spur reinen schwefelsauren Eisenoxyduls zusammengebracht, bildet es Jodstärke.

Es entfärbt vollkommen verdünnte Indigolösung, sobald man einige Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung hinzugiebt. Es giebt auch andere, ebenfalls von Schönbein[1]) für Wasserstoffsuperoxyd angegebene Reactionen: durch eine alkoholische Cyaninlösung gebläut, wird es vollkommen entfärbt, sobald man etwas von einer wässrigen Auflösung getrockneter Blutkörper hinzufügt.

Ist das Benzin nur schwach activ geworden, so bekommt man nur die erste von den genannten — bekanntlich die empfindlichste Reaction für Wasserstoffsuperoxyd.

Bleibt das activgewordene Benzin lange Zeit mit einem grösseren Luftvolum in Berührung, so reagirt es, sowie sein Dampf, stark sauer. Schüttelt man es dann mit Wasser aus, so reagirt dasselbe stark

[1]) Zeitschr. f. Biologie II. 1.

sauer, und setzt man salpetersaures Silber hinzu, so deutet die beim Erhitzen eintretende Reduction zu metallischem Silber auf Anwesenheit von Ameisensäure. Eine nähere Untersuchung des sauren Productes war wegen seiner geringen Menge bisher nicht möglich. Dieses saure Waschwasser giebt auch die beiden ersten oben angeführten, auf Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd hinweisenden Reactionen.

Es wurde versucht, durch die Einwirkung von Ozon auf Benzin einige Aufklärung über die Natur des activen Körpers zu gewinnen, der in angegebener Weise in demselben entsteht. Aus übermangansaurem Kalium und Schwefelsäure erhaltenes Ozon wurde über Chlorcalcium und darauf durch inactives Benzin durchgeleitet. Die Durchleitung konnte in einem gut ausprobirten Apparat stundenlang fortgesetzt werden, ohne in einer Jodkaliumlösung, die hinter dem das Benzin enthaltenden Gefäss aufgestellt wurde, gelbe Färbung hervorzurufen. Das so behandelte Benzin vermag nicht gleich aus einer Jodkaliumlösung freies Jod abzuscheiden. Schüttelt man es mit Wasser aus, so reagirt dieses sauer und giebt die oben genannte Reaction mit salpetersaurem Silber; es lässt sich aber in demselben kein Wasserstoffsuperoxyd nachweisen. Lässt man aber dieses Benzin, sogar bei niedriger Temperatur und im zerstreuten Licht, 24 Stunden stehen, so enthält es schon den activen, aus Jodkalium freies Jod abscheidenden Körper, und das damit geschüttelte Wasser giebt dem Wasserstoffsuperoxyd eigenthümliche Reactionen. Um das beschriebene Activwerden des Benzins, unter Mitwirkung des Ozons und ohne dieselbe, erklären zu können, wäre man geneigt zu vermuthen: dass das Benzin die Moleküle sowohl des activen als auch des gewöhnlichen Sauerstoffs zu zerlegen vermag, indem das Ozon zunächst durch ein Atom Sauerstoff oxydirend wirkt, und hinterher erst vielleicht das aus demselben austretende Molekül des gewöhnlichen Sauerstoffs einer Spaltung unterliegt, als deren Folge das Auftreten des activen Körpers im Benzin, als auch die langsame Oxydation desselben — beides auch ohne Mitwirkung von angeführtem Ozon — erscheinen. Ob diesen activen Körper im Benzin Ozon oder „atomistischer Sauerstoff" O. Loew's[1]) — also Sauerstoff im Zustande freier Atome, wie er ihn im Terpentinöl vermuthet hat — bildet, das bleibt im undurchdringlichen Dunkel.

Das Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd in dem mit dem activgewordenen Benzin geschüttelten Wasser, bietet einige Analogie mit den Erscheinungen, die von C. Engler und O. Nasse[2]) bei der Einwirkung von Ozon auf Jodkaliumlösung, — ferner neuerdings von Houzeau, sowie von A. und P. Thenard[3]) bei der Oxydation des

[1]) Zeitschr. f. Chemie. N. F. VI. 609.
[2]) Ann. Chem. Pharm. CLIV. 215.
[3]) Diese Berichte V. 727 u. 828.

Indigo's und des Alkohols durch Ozon beobachtet wurden und neue Beweise für die Lehre beibringen: dass die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei verschiedenen Oxydationsprocessen statt findet.

Dass die Verdunstung bei der beschriebenen, langsamen Oxydation des Benzins eine bedeutende Rolle spielt, kann auch folgender einfache Versuch beweisen: lässt man Streifen von porösem und empfindlichem Lackmuspapier in inactives und actives aber noch nicht sauer reagirendes Benzin in der Weise eintauchen, dass dieselben aus den geschlossenen Gefässen herausragen, so bringt bald die Verdunstung an den herausragenden Enden der Streifen eine mehr oder minder intensive Röthung derselben hervor.

Reines, aus Benzoesäure dargestelltes, Benzol gewinnt auch beim Stehen in directem Sonnenlicht, bei Sommertemperatur der Luft, die Eigenschaft Jod aus einer Jodkaliumlösung abzuscheiden.

Der bei 80—100° C. siedende Theil des leichten Steinkohlentheeröls nimmt beim Stehen in directem Sonnenlicht, bei höherer Lufttemperatur, in kurzer Zeit eine gelbe Färbung an und giebt folgende Reactionen: entbläut Indigolösung; scheidet Jod aus einer Jodkaliumlösung ab und färbt sich dabei röthlich; sein Dampf bräunt in kurzer Zeit, bei Zimmertemperatur, Papierstreifen, die mit Jodkaliumstärkekleister imprägnirt sind und beim nachfolgenden Anfeuchten gebläut erscheinen.

Weisses, krystallisirtes, mit etwas Wasser angerührtes Phenol, bringt auch langsam die letzte von den eben genannten Reactionen hervor. Je grösser das Volum der mit dem langsam verdampfenden Phenol in Berührung stehenden, wenn auch unbeweglichen Luft, desto schneller und intensiver tritt die Reaction auf. Dies mag auch wahrscheinlich mit der neuerdings von Wichelhaus nachgewiesenen[2]), langsamen und theilweisen Oxydation des Phenols beim Rothwerden desselben zusammenhängen.

---

37. H. Hübner: Chloral und Acetonitril.

(Eingegangen am 12. Februar).

Die neueste Abhandlung von Baeyer, in dem letzten Heft der Berichte 1872, veranlasst mich, aus einer noch nicht beendeten Untersuchung eine kurze Mittheilung zu geben.

Baeyer hat Chloral, Benzol und Schwefelsäure gemischt und hat so eine Verbindung $C(C_6H_5)_2H.CCl_3$ erhalten.

[2]) Diese Berichte V. 248.

Gemeinsam mit G. Schreiber habe ich früher (Zeitschr. f. Chem. 1871, 712.) Chloral und Acetonitril auf einander wirken lassen und habe damals der entstandenen, krystallisirten Verbindung, da ihre Analyse mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, eine falsche Formel gegeben.

Neue Bestimmungen haben endlich die Vermuthung ziemlich sicher gemacht, dass hier eine Verbindung vorliegt, die ähnlich wie die von Baeyer beschriebene Verbindung entstanden ist.

Der Hergang ist folgender:

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} CH_2 \left|\begin{matrix}H\\H\\O\end{matrix}\right| . CN \\ + CH_2 \\ + CH \end{array} \begin{array}{l} . CN \\ . CN \\ . CCl_3 \end{array} = \begin{array}{l} CH(CH_2 \quad CN)_2 . CCl_3 \\ + H_2O \end{array}$$

und

$$\text{II.}\quad CH(CH_2 . CN)_2 . CCl_3 + 2 H_2O = CH(CH_2 . CONH_2)_2 CCl_3.$$

Dies Amid der zweibasischen, gechlorten Säure ist die früher beschriebene Verbindung.

Es ist uns nicht unwahrscheinlich, dass V. Meyer und L. Dulk (diese Berichte IV, 963) bei Einwirkung von Chloral auf Essigsäure die zu unserem Amid gehörige Säure, eine Iso-Adipinsäure, erhalten haben könnten.

Wir wollen diese Untersuchung weiter ausführen, und auch die Wirkung von Ameisensäure auf Chloral genau untersuchen.

Die Umsetzung, welche durch Chloral und Anilin hervorgebracht wird, ist der hier besprochenen Einwirkung von Chloral auf Acetonitril ähnlich, wie Wallach gezeigt hat, aber diese Umsetzungen sind dadurch scharf unterschieden, dass der Sauerstoff des Chlorals in dem einen Fall Wasserstoff aus dem sonst so schwer angreifbaren Kohlenwasserstoff CH_3 nimmt, im anderen Fall aber aus der Amidogruppe.

Göttingen, im Febr. 1873.

---

38. Aug. Kekulé: Ueber die Einwirkung von Sulfocyanaten auf Benzoësäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 14. Februar.)

Unter dem bescheidenen Titel „Ueber neue organische Verbindungen und neue Wege zur Darstellung derselben" hat Pfankuch[1]) vor Kurzem in Kolbe's Journal für praktische Chemie eine Reihe von Angaben gemacht, die neben einzelnen bekannten Thatsachen auch manche neue Beobachtungen enthalten, von welchen indessen einige

[1]) J. pr. Chem. (N. F.) VI. 97.

vorläufig wesentlich durch ihre Unwahrscheinlichkeit Interesse erregen. In besonders hohem Maasse gilt dies von der Benzacrylsäure: $C_6 H_5 C COOH$, welche zur Benzoësäure in derselben Beziehung stehen soll, wie die Acrylsäure zur Essigsäure. Auf die grosse Unwahrscheinlichkeit der Existenz dieser Säure braucht kaum aufmerksam gemacht zu werden; es ist einleuchtend, dass eine doppelte Kohlenstoffbindung, wie sie bei der Acrylsäure jetzt allgemein angenommen wird, bei einer solchen aromatischen Säure nicht wohl gedacht werden kann. Die absolute Unmöglichkeit der Existenz einer so zusammengesetzten Säure kann freilich nicht behauptet werden, aber es wird jedenfalls zugegeben werden müssen, dass Beobachtungen, die mit den leitenden Grundideen der Theorie, — das heisst mit anderen Worten, mit der Gesammtsumme der jetzt bekannten Thatsachen — in direktem Widerspruch stehen, in ganz anderer Weise festgestellt werden müssen, als dies von Pfankuch in Betreff der Benzacrylsäure geschehen ist.

Durch Destillation von benzoësaurem Baryt mit Rhodanbarium will Pfankuch neben Benzonitril noch Tolan und „fremden Cyankohlenwasserstoff" erhalten haben, welcher letztere wieder ein Gemenge von einem flüssigen und einem festen Körper war, die nicht von einander getrennt werden konnten. Das Gemenge dieser beiden Nitrile, also das nach dem Benzonitril überdestillirende Produkt lieferte durch Kochen mit Kali die Benzacrylsäure.

Dabei ist nun zunächst noch zu bemerken, dass fast gleichzeitig mit den Angaben von Kachler Versuche von Letts[1]) veröffentlicht wurden, nach welchen durch Destillation von Benzoësäure mit Schwefelcyankalium reichliche Mengen von Benzonitril entstehen. Letts hat dabei die „fremden Cyankohlenwasserstoffe" nicht beobachtet, obgleich er speciell angiebt, er habe die Destillation so weit als möglich fortgesetzt. Freilich hat Letts Kaliumsulfocyanat in Anwendung gebracht, während sich Pfankuch aus nicht ersichtlichen Gründen der weit weniger leicht zugänglichen Bariumsalze bediente.

Hr. Williams hat nun zunächst den Versuch von Letts wiederholt und dabei dessen Angaben vollständig bestätigt gefunden, wenn gleich die Ausbeute an Benzonitril etwas hinter den Angaben zurückblieb. Er hat dann, nach Pfankuch's Vorschrift, trocknen benzoësauren Baryt mit trocknem Schwefelcyanbarium der Destillation unterworfen, und zwar 190 Gr. des ersteren Salzes mit 200 Gr. Sulfocyanat. Während der Destillation, die so weit als möglich fortgesetzt wurde, trat Schwefelwasserstoff auf, Blausäure oder Cyan konnten mit Sicherheit nicht beobachtet werden. Das Rohprodukt wurde zunächst im luftverdünnten Raum destillirt. Dabei ging bei weitem der grösste Theil bei constanter Temperatur über, und es blieb

[1]) diese Berichte V. 669.

nur ein geringer Rückstand; bei nochmaliger Destillation unter gewöhnlichem Druck destillirte fast Alles bei 191°, dem Siedepunkt des Benzonitrils. Der Rückstand dieser Rektifikation wurde mit dem Rückstand der Destillation im luftverdünnten Raum vereinigt und weiter destillirt. Da sich keine Neigung zu constantem Siedepunkt zeigte, und die Menge dieser hochsiedenden Produkte nur eine sehr kleine war, wurde auf weitere Rektifikation Verzicht geleistet und das Produkt in zwei Antheilen aufgefangen. Der erste bei 200—245° siedende Theil war flüssig; die zweite zwischen 245—247° übergegangene Portion war zähe und enthielt gelbe Krystalle; auch in der Kühlröhre hatte sich eine gelbe krystallinische Masse abgesetzt, auf welche nachher noch zurückgekommen werden soll.

Die beiden Antheile des hochsiedenden Destillats wurden dann mit Kali verseift und die gebildeten Säuren aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Flüssigkeit durch Aether ausgezogen. Der bei 200—245° übergegangene Antheil lieferte eine Säure, welche, in der Form, in welcher sie direkt aus der Aetherlösung hinterblieb, bei 85° schmolz. Durch einmaliges Wiederauflösen in Aether erhöhte sich der Schmelzpunkt der jetzt weiss gewordenen Säure auf 110°; als sie in Ammoniak gelöst und aus dieser Lösung wieder abgeschieden wurde, stieg der Schmelzpunkt auf 120°; auch die sublimirte Säure schmolz bei 120° Die aus dem anderen, bei 245—275° übergegangenen Antheil des hochsiedenden Destillats dargestellte Säure zeigte genau dasselbe Verhalten; sie konnte in derselben Weise, wenn gleich etwas schwieriger, gereinigt werden und erwies sich ebenfalls als Benzoësäure.

Bei der Reinigung dieser Säuren mittelst Ammoniak blieb eine gelbe Substanz ungelöst, welche alle Eigenschaften des oben erwähnten Körpers zeigte, der sich gegen Ende der Destillation in der Kühlröhre abgesetzt hatte. Dieses Produkt scheint ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe zu sein. Es schmolz in rohem Zustand bei 40°; durch Krystallisation aus Aether wurden bei 59° schmelzende Krystalle erhalten; wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether lieferte Krystalle, die bei 143° schmolzen; eine sublimirte Probe zeigte den Schmelzpunkt 96°. Die bei 59° schmelzenden Krystalle mögen vielleicht Tolan gewesen sein; der bei 143° schmelzende Körper war wohl nichts Anderes als der Kohlenwasserstoff, dessen Bildung Kekulé und Franchimont vor einiger Zeit bei Destillation von benzoësaurem Kalk beobachtet haben, und der, nach neueren Angaben von Behr,[1]) auch bei Destillation von benzoësaurem Baryt erhalten wird.

Gleichzeitig mit diesen Versuchen hat Hr. Purper die Einwirkung von Benzoësäure auf Ammoniumsulfocianat untersucht. Es war nämlich denkbar, dass dabei ein complicirteres Amid, etwa benzoy-

[1]) Diese Berichte V. 970.

lirter Sulfoharnstoff gebildet werden würde. Die Versuche haben Folgendes ergeben: Erhitzt man Benzoësäure mit trocknem Ammoniumsulfocyanat in dem Verhältniss der Molekulargewichte, so beginnt die Einwirkung bei 150° und vollendet sich leicht bei 170°. Es entweicht wesentlich Kohlenoxysulfid, neben Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure. Der Rückstand giebt an Ammoniak etwas Benzoësäure ab, besteht aber der Hauptmenge nach aus Benzamid, welches durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten werden kann. 50 Gr. Benzoësäure geben (neben 8 Gr unveränderter Benzoësäure) 41 Gr. Benzamid, so dass diese Reaktion sich wohl gelegentlich als Methode der Darstellung des Benzamids empfehlen dürfte. Vermehrt man die Menge der Benzoësäure, so wird die Ausbeute an Benzamid nicht erhöht. 100 Gr. Benzoësäure lieferten, als sie ebenfalls mit 31 Gr. Ammoniumsulfocyanat erhitzt wurden, 38 Gr. Benzamid, während 64 Gr. Benzoësäure wiedergewonnen werden konnten.

Man erinnert sich nun, dass Letts durch Einwirkung von Kaliumsulfocyanat auf Essigsäure und andre Säuren derselben homologen Reihe wesentlich Säureamide erhielt; dass dagegen Benzoësäure und Cuminsäure statt der Amide fast ausschliesslich die Nitrile lieferten. Da werfen sich also folgende Fragen auf: Warum zeigen die Säuren der Fettsäurereihe gegen Kaliumsulfocyanat ein anderes Verhalten wie die aromatischen Säuren, und warum liefern diese letzteren mit dem Kaliumsalz der Sulfocyansäure andere Produkte als mit dem Ammoniumsalz? Da das Kaliumsalz im Allgemeinen dieselbe Reaktion zeigt, wie das Ammoniumsalz, so ist zunächst einleuchtend, dass der Stickstoff der gebildeten Amide oder Nitrile aus der Sulfocyansäure herrührt, oder wenigstens herrühren kann. Das erste Molekül der einwirkenden Säure erzeugt aus dem Sulfocyanat Sulfocyansäure; diese wirkt dann sofort auf ein zweites Molekül der einwirkenden Säure oder, wenn Ammoniumsulfocyanat angewandt wurde, auf das aus dem ersten Säuremolekül entstandene Ammoniumsalz so ein, dass durch Doppelzersetzung das Säureamid und Kohlenoxysulfid entstehen. Da, wie oben gezeigt wurde, ein Mol. Ammoniumsulfocyanat nur ein Mol. Benzoësäure in Benzamid umzuwandeln vermag, so ergiebt sich, dass das Kohlenoxysulfid wenigstens unter diesen Bedingungen auf benzoësaures Ammoniak nicht Wasser entziehend und Amid bildend einwirkt. Wenn, wie Letts fand, bei Destillation von Kaliumsulfocyanat mit zwei Mol. Benzoësäure Benzonitril entsteht, so kann dies nur daher rühren, dass das benzoësaure Kali dem Benzamid Wasser entzieht und so Nitril erzeugt. Ein besonderer Versuch zeigte, dass dies in der That der Fall ist. 12 Gr. Benzamid lieferten bei Destillation mit 17 Gr. benzoësaurem Kali 8 Gr. Benzonitril. Damit steht auch eine von Hrn. Müller gemachte Erfahrung in Uebereinstimmung, nach welcher bei dem Verfahren von Letts vorzugsweise Benzamid

erhalten wird, wenn man rasch abdestillirt, dagegen fast nur Benzonitril, wenn längere Zeit erhitzt wird. Das benzoësaure Ammoniak erzeugt beim Erhitzen mit Benzamid kein Benzonitril; und aus den Versuchen von Letts scheint sich zu ergeben, dass die Amide der fetten Säuren schwerer als die der aromatischen Säuren von den zugehörigen Kalisalzen in Nitrile umgewandelt werden.

---

39. O. Wallach: Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Chloral; eine neue Darstellungsweise der Dichloressigsäure.

(Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Bonn.)

(Eingegangen am 14. Februar.)

Der Versuch Cyankalium auf Chloral einwirken zu lassen, wurde von mir schon früher[1]) in der Hoffnung unternommen, die CN-Gruppe in das Chloral einführen zu können. Ich habe meine damals unterbrochene Arbeit, welcher die angestellten Versuche eine andere als die ursprünglich beabsichtigte Richtung gegeben hatten, wieder aufgenommen und theile die erhaltenen Resultate mit.

Trägt man in eine alkohol. Lösung von 1 Mol. Chloralhydrat allmälig 1 Mol. Cyankalium ein, oder fügt man umgekehrt zu 1 Mol. Cyankalium, welches sich unter absol. Alkohol befindet, 1 Mol. Chloralhydrat, so vollzieht sich unter heftigem Aufkochen der Masse eine lebhafte Reaction, während welcher Ströme von Blausäure entweichen. Schon während des Erkaltens krystallisiren aus der Flüssigkeit gewöhnlich glänzende Blätter heraus. Nach dem Zusatz von Wasser lösen sich die letzteren, und am Boden des Gefässes scheidet sich als Hauptproduct ein schweres Oel ab. Dieses wurde von der wässrigen Lösung abgehoben, getrocknet und rectificirt, wobei der bei weitem grösste Theil der Flüssigkeit zwischen 150—170° überging. Das über 170° Uebergehende zersetzte sich unter Salzsäure-Abspaltung. Nach mehrmaligem Fraktioniren stellte sich der Siedepunkt immer deutlicher zwischen 154—157° ein. Die so erhaltene Flüssigkeit roch sehr ähnlich wie Essigäther und die Analyse ergab Zahlen, welche keinen Zweifel darüber lassen, dass der gewonnene Körper Dichloressigsäureäthyläther ist.

	Berechnet.	Gefunden.	
C	30.57 pCt.	30.29	—
H	3.82	3.91	—
Cl	45.22	45.26	45.35

Eine Untersuchung der höher siedenden Antheile zeigte ferner, dass in diesen ein fester, krystallisirbarer Körper enthalten sei, wel-

---

[1]) Diese Berichte V. 256

cher dem Dichloressigäther bei der Destillation hartnäckig folgte und sich eben bei gesteigerter Temperatur unter Abgabe von HCl zersetzte. Diese feste, in ziemlich reichlicher Menge abgeschiedene Verbindung wurde durch Krystallisation aus Aether leicht rein erhalten und zeigte dann einen Schmelzpunkt von 61—62°. Eine Chlorbestimmung ergab 61.01 pCt. Chlor. Das von Pinner und Bischoff und gleichzeitig von Hagemann durch Einwirkung von Blausäure und HCl auf Chloral dargestellte Chloralcyanhydrat verlangt 61.05 pCt. Chlor. Der in dem Aether gelöste Körper ist also zweifellos mit jenem identisch und entsteht durch Anlagerung der bei der beschriebenen Reaction frei werdenden Blausäure an Chloral.

Wie gesagt, ist es nicht ganz leicht, den Aether durch Destillation von dem Chloralcyanhydrat zu trennen; auch häufig fraktionirte Portionen von richtigem Siedepunkt, rochen nach einiger Zeit noch stark nach Blausäure, welche von der Zersetzung des darin enthaltenen Cyanids herrührte. Ich habe es zweckmässig gefunden, den Aether wiederholt mit Wasser durchzuschütteln und dann mit den Wasserdämpfen zu destilliren, mit denen er ungemein leicht flüchtig ist. Auf diese Weise erhält man ein vollständig reines, zwischen 156 bis 157° constant siedendes Produkt.

Der reine, trockene Dichloressigaether ist übrigens (entgegen sonst gemachten Angaben) beständig; ich bewahre ein Präparat seit vielen Monaten über Chlorcalcium auf, ohne dass es Spuren von Zersetzung zeigt. Im zugeschmolzenen Rohr mit conc. HCl kurze Zeit bis gegen 150° erhitzt, giebt er Chloraethyl und Dichloressigsäure. Alkoholisches Kali zersetzt ihn in der Kälte sofort, während die ganze Masse augenblicklich zu einem Krystallbrei von dichloressigsaurem Kalium erstarrt. Eine Kaliumbestimmung des Salzes gab:

	Berechnet.	Gefunden.
Ka	23.35 pCt.	23.46.

Die Ausbeute an reinem Dichloressigäther aus Chloral ist eine so bedeutende, dass die angegebene einfache Methode als ergiebigste und bequemste Darstellungsweise für denselben gelten muss.

Um die bei der Einwirkung von CNK auf alkohol. Chloral entstehenden Nebenprodukte zu untersuchen, wurde die vom Chloressigäther abgehobene wässrige Flüssigkeit, in welcher sich die anfangs ausgeschiedenen Krystalle befanden, auf dem Wasserbad zur Trockne abgedampft und die organische Masse von dem reichlich ausgeschiedenen Chlorkalium durch absoluten Alkohol getrennt. In letzteren ging im Wesentlichen nur eine schön krystallisirende Verbindung[1]), welche sich als dichloressigsaures Kalium ergab.

---

[1]) Nach Chloralcyanhydrat, welches theilweise mit in die wässrige Flüssigkeit gehen mag, wurde hier nicht besonders gesucht.

berechnet	gefunden
Cl. — 42.52 pCt.	42.39 pCt.
K. — 23.35 . -	23.42 .

Das so erhaltene dichloressigsaure Kalium — welches beiläufig Silberlösung stark reducirt — krystallisirt aus Alkohol in grossen Blättern von starkem Atlasglanz, während H. Müller angiebt[1]), die Alkalisalze der Dichloressigsaure krystallisirten nur schwierig. Dieselbe Beobachtung machte ich bei dem Kalisalz, welches aus rectificirter käuflicher, durch Substitution aus Essigsäure dargestellter Dichloressigsäure von richtigem Siedepunkt bereitet wurde; bei sehr häufigem Umkrystallisiren gelingt es aber auch das aus der käuflichen Säure gewonnene Salz in Blättchen zu erhalten.

Ueber die Bildung von Dichloressigsäure — abgesehen von der durch Substitution aus Essigsäure erhaltenen — liegen nun schon einige Angaben vor Paterno erhielt sie kürzlich durch Oxydation von Dichloraldehyd mit Salpetersäure. Maumené will sie (nähere Angaben fehlen gänzlich[2]) schon vor langer Zeit durch Erhitzen von Chloral mit Silberoxyd erhalten haben. Falls sich dies bestätigt, hätte man:

$$CCl_3\,COH + Ag_2\,O = CCl_2\,HCOO\,Ag + AgCl.$$

Ferner erhielten 1864 Fischer und Geuther Dichloressigäther aus Chlorkohlenstoff ($C_2\,Cl_4$) und alkoholhaltigem Natriumaethylat. Diese Reaction könnte man sich so erklären, dass zunächst durch Anlagerung $\begin{matrix} CCl_2\,H \\ \vdots \\ CCl_2\,C_2\,H_5\,O \end{matrix}$ entsteht und nun 2 Chlor durch Natrium herausgenommen und durch Sauerstoff ersetzt worden.

Fast noch weniger einfach schien anfangs die Interpretation der Dichloressigätherbildung aus Chloral im vorliegenden Falle zu sein. Wenn man annimmt, dass in der ursprünglichen Lösung von Chloralhydrat in Alkohol, Chloralalkoholat vorhanden ist, so könnte man sich den Vorgang durch folgende Gleichung versinnbildlichen:

$$CCl_3.\,CH\begin{matrix}OH \\ OC_2H_5\end{matrix} + CNK = KCl + CNH + CCl_2\,H.CO.OC_2H_5.$$

Nach dieser Annahme würde also zunächst das Kalium im CNK ein Cl aus dem Chloral binden, während das freiwerdende CN mit H des OH entweicht. Dabei wird aber ferner die sehr unwahrscheinliche Annahme nöthig, dass das im Chloral bis dahin an das zweite Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatom während der Reaction an das erste Kohlenstoffatom geht, um das ausgetretene Cl zu ersetzen. Diese Schwierigkeit, eine Wanderung des Wasserstoffs im Molekül annehmen zu müssen, schien mir nun dadurch beseitigt

[1]) Zeitschrift f. Chem. u. Pharm. 1864. 479.
[2]) cf. Compt. rend. 61. 953.

werden zu können, dass man sich bei der Reaction das CNK als auf wasserfreies Chloral und Wasser gleichzeitig wirkend denkt. Bei Herausnahme des Cl durch Kalium wird dann zugleich das CN sich mit 1 Wasserstoffatom aus dem Wasser zu CNH vereinigen, während das andere Wasserstoffatom das Chlor ersetzt, und der Sauerstoff den entstandenen Dichloraldehyd zu Dichloressigsäure oxydirt, welche dann ihrerseits im Entstehungszustande mit dem vorhandenen Alkohol Aether zu bilden vermag. Danach fände Folgendes statt.

$$CCl_3.COH + CNK + H_2O = CCl_2H.CO.OH + KCl + CNH$$
$$CCl_2H.COOH + C_2H_6O = H_2O + CCl_2H.CO.OC_2H_5.$$

Diese Annahme, dass die Anwesenheit von Wasser bei der Reaction zwischen CNK und Chloral eine wesentliche Bedingung sei, wurde durch die Beobachtung zur Gewissheit, dass unter trocknem, alkoholfreiem Aether wasserfreies Chloral gar nicht auf CNK einwirkt, vielmehr wurde ersteres bei kurzem Stehen mit diesem in die unlösliche Modification umgewandelt. Ebenso bleibt die Reaction aus, wenn ganz trocknes Benzol als Verdünnungsmittel angewandt wird, und selbst wenn man, bei gewöhnlicher Temperatur, wasserfreies Chloral direkt auf getrocknetes Cyankalium giesst. — Verlief aber die Reaction wirklich, wie die gegebene Gleichung es ausdrückt, so musste Chloralhydrat auf CNK unter Blausäureabspaltung und Bildung freier Dichloressigsäure einwirken. Und in der That findet schon bei schwachem Erwärmen eine lebhafte Reaction zwischen beiden Körpern statt. Um die dabei eintretende starke Braunfärbung zu vermeiden, habe ich den Versuch in der Weise angestellt, dass aequivalente Mengen von Cyankalium und Chloralhydrat gemengt und mit einer geringen, zur Lösung eben ausreichenden Menge Wasser versetzt wurden. Bei gelinden Erwärmen tritt dann eine heftige Reaction ein, und das massenhaft dabei entweichende, mit grosser violetter Flamme brennende Gas ist wasserfreie Blausäure.

Nach beendeter Einwirkung wurde das überschüssig zugesetzte Wasser, soviel als thunlich, durch Verdunsten auf dem Wasserbade von der fast farblos gebliebenen Masse entfernt und nach dem Erkalten die entstandene Flüssigkeit von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossen und rectificirt. Zunächst ging noch Wasser und etwas Chloralhydrat über, dann stieg das Thermometer schnell über 180° und der von 190—200° aufgefangene Theil hatte alle Eigenschaften der freien Dichloressigsäure.

Die rückständigen Krystalle waren ein Gemenge von Chlorkalium, und dichloressigsaurem Kalium (wohl meist durch Verunreinigung des Cyankaliums mit freiem oder kohlensaurem Alkali entstanden), welche sich leicht durch Alkohol von einander trennen liessen.

Ein Zweifel, das die Reaction thatsächlich in der angeführten Weise verläuft, kann danach nicht mehr statthaben.

Um die Wirkung des Cyankaliums auf Chloralhydrat unter veränderten Bedingungen zu studiren, habe ich ausserdem schon vor Anstellung des letzterwähnten Versuches, beide unter Benzol zusammengebracht.

Auch in diesem Fall ist die Reaction eine äusserst heftige, je nach den Bedingungen, die man wählt, erhält man aber andere Producte. Löst man Chloralhydrat in Benzol und giesst die Lösung auf Cyankalium, welches sich in einem geräumigen Kolben gleichfalls unter Benzol befindet, so erfolgt bei schneller Vermischung der Masse so heftige Reaction, dass ein Theil des Kolbeninhalts hinausgeschleudert wird. Mässigt man durch langsameres Hinzufügen die Einwirkung, so entwickelt sich gewöhnlich reichlich Blausäure, und man erhält nach dem Abfiltriren des Benzols von der rückständigen, schwarzen, schmierigen Masse fast nur Chloralcyanhydrat. (Gefunden 60.91 pCt. Chlor statt 61.05 pCt.)

Verfährt man aber in der Weise, dass man festes Choralhydrat, erst in kleineren, dann grösseren Portionen in grossen Zwischenräumen zu dem unter Benzol befindlichen CNK fügt, so entsteht wenig Chloralcyanhydrat, und das Benzol setzt nach dem Filtriren beim freiwilligen Verdunsten eine Menge kleiner in Wasser völlig unlöslicher, stickstoffhaltiger Krystalle ab, die unter dem Mikroscop als schön ausgebildete (rhombische?) Prismen erscheinen.

Aus Chloroform oder Aether umkrystallisirt, schmelzen die Krystalle bei 123—124° unter Aufschäumen und Braunfärbung. Beim Destilliren tritt unter Verkohlung Zerfall ein, wobei Chloral und Chloralid (Schmelzp. 112—114°) als Spaltungsproducte deutlich nachgewiesen werden konnten. Dasselbe bewirkt conc. Schwefelsäure. Als Mittel aus einer Reihe von Analysen ergab sich als Zusammensetzung:

C	19.8	pCt.
H	1.5	-
Cl	67.9	-
N	3.3	-

Daraus berechnet sich etwa als empirische Formel:

$$C_7 H_5 Cl_3 O_2 N. —$$

Eine bestimmte rationelle Formel, deren sich mehrere mit grösserer oder geringerer Wahrscheinlichkeit aus der empirisch gefundenen formen liessen, für diesen Körper schon aufzustellen, scheint bisher um so weniger gerechtfertigt zu sein, als man über die Constitution des Chloralids (also des einen Spaltungsproductes) noch völlig im Unklaren ist.

Es sei hier beiläufig eingefügt, dass im Chloralid[1]), dessen em-

[1]) Das reine Chloralid schmilzt, meinen Beobachtungen nach, bei 114—115° und siedet ganz constant und ohne Zersetzung bei 272—273°.

pirische Formel ja zu $C_5H_2Cl_6O_2$ angenommen wird, eine OH-Gruppe nicht mehr enthalten zu sein scheint; wenigstens wirkt PCl_5 in der Siedhitze gar nicht und in zugeschmolzenen Röhren erst bei Temperaturen auf dasselbe ein, bei welchen im PCl_5 schon das durch Dissociation entstandene Cl_2 als wirksam gedacht werden muss.

---

40. Th. Zincke: Ueber eine neue Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe.

Dritte Mittheilung.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 14. Febr.)

Schon früher habe ich erwähnt, dass bei der Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemisch von Benzol und Benzylchlorid neben dem Benzylbenzol (Diphenylmethan) noch verschiedene Kohlenwasserstoffe entstehen. Die Trennung und Reindarstellung derselben ist mir jetzt, wenigstens der Hauptsache nach, gelungen.

Hat man aus dem Rohproduct der Reaction alles Benzylbenzol abdestillirt, so steigt die Temperatur rasch bis zur Thermometergrenze und darüber und man erhält in reichlicher Menge ein öliges Destillat, welches nach einiger Zeit zu einem körnig-krystallinischen Brei erstarrt. Gegen Ende der Destillation, wenn sich nur noch wenig Substanz in der Retorte befindet, destillirt in kleiner Menge ein gelber fester Körper, welcher gesondert aufgefangen wurde, und schliesslich verkohlt der Rückstand. Die breiförmige, etwa eben so viel wie das erhaltene Benzylbenzol betragende Masse wurde zunächst einige Mal mit kleinen Quantitäten Aether behandelt, um die flüssigen Producte zu entfernen, und der Rückstand wiederholt ausgepresst. Die vereinigten ätherischen Lösungen setzten nach einiger Zeit krystallinische Krusten ab, die von der Mutterlauge befreit, mit Aether gewaschen, abgepresst und mit dem zuerst erhaltenen vereinigt wurden; in dem Aether blieb schliesslich ein dickes Oel gelöst, welches auch bei längerem Stehen in der Kälte Nichts abschied. Aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt, gaben die festen Producte lange, gut ausgebildete, harte, glänzende Spiesse, die meistens an beiden Enden zugespitzt waren, bei rascherem Erkalten wurden auch wohl kleinere prismatische Krystalle erhalten, während in den Mutterlaugen sich ausser etwas öligen Producten noch ein anderer Kohlenwasserstoff befand. Die erwähnten spiessigen Krystalle sind dieselben, von denen W. Doer in diesen Berichten V. 795 spricht; sie besassen ganz den Habitus eines chemischen Individuums, schmolzen constant bei 83—84°

und änderten, abgesehen von der Grösse und guten Ausbildung, ihre Form und ihre Eigenschaften durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol nicht. Gleich anfangs fiel mir jedoch bei diesem Umkrystallisiren auf, dass nach dem Auskrystallisiren der Spiesse in der Mutterlauge eine nicht unerhebliche Menge Substanz gelöst blieb, welche sich bei längerem Stehen derselben abschied, aber durch Form und den weniger constanten Schmelzpunkt so wesentlich von dem zuerst Krystallisirten verschieden war, dass ich auf den Gedanken kam, jene anscheinend einheitlichen Krystalle seien keine chemische Individuen, sondern ein in bestimmter Form krystallisirendes Gemenge verschiedener Körper. Diese Ansicht hat sich im Verlaufe der Untersuchung als völlig richtig erwiesen; es ist mir nicht allein gelungen, die mehrfach erwähnten bei 83—84° schmelzenden Krystalle in zwei durch Schmelzpunkt, Krystallform und Löslichkeit verschiedene Kohlenwasserstoffe zu zerlegen, sondern ich habe jene Krystalle auch aus den reinen Kohlenwasserstoffen durch Lösen eines Gemisches derselben in heissem Alkohol beliebig wieder herstellen können. Es finden hier also ähnliche Verhältnisse Statt, wie sie kürzlich von Fittig u. Ramsay beim para- u. isotoluyls. Calcium beobachtet worden sind. Die genannten Chemiker nahmen Isomorphismus für den Grund des von ihnen beobachteten Verhaltens an; ich lasse es dahin gestellt sein, ob hier dieselbe Erklärung zutreffen würde, da ich aus den reinen Kohlenwasserstoffen keine messbaren Krystalle erhalten konnte; unmöglich scheint es mir nicht, dass auch bei nicht isomorphen Substanzen ein derartiges Zusammenkrystallisiren vorkommen kann. In welchen Verhältnissen dieses Zusammenkrystallisiren stattfindet, vermag ich nicht anzugeben, anscheinend sind dieselben wechselnd, doch sprechen verschiedene Beobachtungen dafür, dass der Kohlenwasserstoff I immer in überwiegender Menge vorhanden ist.

Der eine Kohlenwasserstoff (I) krystallisirt aus heissem Alkohol in dünnen flachen, stark glänzenden Blättchen; aus verdünnten heissen Lösungen erhält man grosse, durchsichtige Blätter oder dünne, meist schiefwinklige Tafeln. Eine alkoholisch-ätherische Lösung hinterlässt beim freiwilligen Verdunsten unregelmässig begrenzte, concentrisch gehäufte Täfelchen. In heissem Alkohol ist der Kohlenwasserstoff leicht löslich, in kaltem sehr wenig; eine heisse, nicht zu verdünnte alkoholische Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von feinen Blättchen; Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff lösen ihn leicht; etwas weniger lösend wirkt Aether. Der Schmelzpunkt liegt bei 86°, der geschmolzene Kohlenwasserstoff erstarrt beim langsamen Abkühlen nicht krystallinisch, sondern bleibt völlig durchsichtig; bei der Berührung mit einem festen Körper oder bei schwachem Erwärmen tritt sofort Krystallisation ein. Der Erstarrungspunkt liegt bei etwa 78°. Mit Pikrinsäure geht er keine Verbindung ein.

Der zweite Kohlenwasserstoff krystallisirt aus der heissen alkoholischen Lösung in langen schmalen flachen Nadeln, welche schönen Seidenglanz zeigen. Er ist in den oben genannten Lösungsmitteln bei weitem löslicher wie der Kohlenwasserstoff I, schmilzt bei 78° und erstarrt bei 68°. Langsam abgekühlt erstarrt er zu einer klaren amorphen Masse, welche bei der Berührung krystallinische Struktur annimmt. Mit Pikrinsäure geht er ebenfalls keine Verbindung ein.

Die Reindarstellung beider Kohlenwasserstoffe hat viele Mühe gekostet; ich habe, nachdem ich an dem Vorhandensein zweier verschiedener Körper nicht mehr zweifeln konnte, alle möglichen Lösungsmittel versucht, und bin schliesslich durch Behandeln des Gemisches mit Aether, worin sich wesentlich der Kohlenwasserstoff II löst, häufiges Umkrystallisiren des Rückstandes aus Alkohol, neues Behandeln mit Aether etc. für den Kohlenwasserstoff I zum Ziele gelangt.

In den verschiedenen Waschflüssigkeiten und Mutterlaugen, besonders in den zuerst erhaltenen war der Kohlenwasserstoff II enthalten; er war darin von einem andern Körper begleitet, dessen Entfernung nur mit Aufopferung von ziemlich viel Material gelang. Beim Umkrystallisiren aus verhältnissmässig viel Alkohol wurde immer nur eben erkalten gelassen, dann die Flüssigkeit rasch von den ausgeschiedenen Krystallen abgegossen, etwas eingedampft und wieder in ähnlicher Weise verfahren. Der Kohlenwasserstoff II krystallisirt nämlich schon beim Erkalten, während die übrigen Produkte, die ich bisjetzt noch nicht rein erhalten konnte[1]), erst nach längerm Stehen oder beim Schütteln sich abscheiden. Hier sowohl wie oben bei I wurde das Umkrystallisiren aus heissem Alkohol so lange fortgesetzt bis der durch Eintrocknen der Mutterlauge erhaltene Rückstand denselben Schmelzpunkt zeigte, wie die ausgeschiedenen Krystalle.

Die Analyse der beiden Kohlenwasserstoffe gab gut stimmende Zahlen, aus denen sich jedoch mit Sicherheit keine Formel berechnen lässt, weil die hier in Betracht kommenden Kohlenwasserstoffe in ihrer procentischen Zusammensetzung sehr wenig von einander abweichen; erst das Studium der Derivate besonders der Oxydationsprodukte kann hierüber entscheiden. Ich halte beide für isomere Dibenzylbenzole: $C_{20}H_{18}$, doch kann immerhin der eine ein Tribenzylbenzol: $C_{27}H_{24}$ sein. Beide Verbindungen müssen als normale Produkte der Reaction angesehen werden; verliert der Benzolkern 1 At. Wasserstoff und tritt an dessen Stelle $1\,C_6H_5 - - CH_2$, so wird Benzylbenzol gebildet, findet dieselbe Reaction gleichzeitig an 2 oder 3 Wasserstoffatomen statt, so entsteht Di- oder Tribenzylbenzol. Möglich wäre es aber auch, dass schon entstandenes Benzyl-

[1]) Diese Produkte, welche in kleinen warzigen Krystallen auftreten, enthalten vielleicht noch einen dritten Kohlenwasserstoff.

benzol Veranlassung zur Bildung weiterer Produkte giebt, sich also dem Benzol analog verhält. Geht eins der im Benzylbenzol:

$$C_6H_5 - CH - C_6H_5$$

enthaltenen Phenyle die Reaction ein so erhält man Dibenzylbenzol:

$$C_6H_5 - CH_2 - C_6H_4 - CH_2 - C_6H_5;$$

nehmen aber beide daran Theil, so entsteht ein mit dem Tribenzylbenzol isomerer Kohlenwasserstoff:

$$C_6H_5 - CH_2 - C_6H_4 - CH_2 - C_6H_4 - CH_2 - C_6H_5.$$

Bei der Oxydation mit Chromsäure werden wahrscheinlich sämmtliche CH_2 in ebensoviel CO verwandelt werden, und die Zusammensetzung der entstehenden Ketone wird die Molekulargrösse des betreffenden Kohlenwasserstoffs erkennen lassen.

Das Dibenzylbenzol enthält die Reste von 2 Mol. Toluol und 1 Mol. Benzol; bei normal verlaufender Reaction wird es eine Trinitro- und eine Triamidoverbindung liefern. Letztere hat aber dieselbe Zusammensetzung wie das Leukanilin, und da wirft sich fast von selbst die Frage auf, ob nicht nahe Beziehungen zwischen jenem Kohlenwasserstoff und dieser Base existiren, ob nicht bei der Bildung des Rosanilins ähnliche Kohlenwasserstoffcondensationen Statt finden, wie bei den Reactionen, welche der Bildung meiner Kohlenwasserstoffe zu Grunde liegen.

Auf den ersten Blick hat dieser Gedanke viel Bestechendes; die Bildung des Rosanilins aus Anilin und Toluidin durch oxydirend wirkende Reagentien oder durch Einwirkung von Jod reiht sich ungezwungen an die von mir beobachteten Condensationen und noch besser an die von Schützenberger[1]) vor Kurzem mit Hülfe von Jod bewirkten. Was diese letzteren anbetrifft, so verlaufen sie meiner Ansicht nach in ganz ähnlicher Weise wie die durch Zink und Benzylchlorid hervorgerufenen.

Ein wichtiges Argument gegen die eben erwähnte Auffassung des Leukanilins, resp. Rosanilins bildet aber die von verschiedenen Seiten beobachtete leichte Spaltbarkeit des letzteren bei Einwirkung wenig energisch wirkender Reagentien, eine Spaltbarkeit, welche ein Derivat des Dibenzylbenzols nicht zeigen kann. Ich unterdrücke desshalb vorläufig jede weitere theoretische Ausführung des Gegenstandes, werde denselben aber bei der Fortsetzung meiner Untersuchung nicht aus den Augen verlieren.

Compt. rend. 75. 1767.

41. Th. Zincke und Fr. Sintenis: Ueber das Griess'sche Phenylendiamin und über Bibrombenzol.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn;
eingegangen am 14. Februar.)

In einer früheren Notiz[1]) haben wir die Vermuthung ausgesprochen, dass das bei 38° schmelzende Bromnitrobenzol dem von Griess entdeckten Phenylendiamin entsprechen würde. Diese Voraussetzung hat sich bestätigt; wir haben durch Umwandlung des obigen Bromnitrobenzols in das entsprechende Nitranilin und Behandeln des letzteren mit Zinn und Salzsäure das Griess'sche Phenylendiamin mit allen ihm zukommenden Eigenschaften erhalten.

Es schmolz bei 99°, sublimirte in kleinen glänzenden Täfelchen oder in flachen, rechtwinkelig verästelten Nadeln, und krystallisirte aus Aether oder Chloroform in gut ausgebildeten rechtwinkeligen Tafeln; das salzsaure Salz gab mit Eisenchlorid die von Griess beschriebene Reaction.

Diese Umwandlung, wenn sie auch keine weiteren Anhaltspunkte für Ortsbestimmungen giebt, stellt doch den letzten noch fehlenden Zusammenhang der Bromnitrobenzole mit den Phenylendiaminen her; für jedes Bromnitrobenzol ist jetzt das entsprechende Nitroanilin und das zugehörige Phenylendiamin bekannt.

Ist also für ein Glied dieser Reihen die relative Stellung der Seitenketten nachgewiesen, so ist sie es auch für die übrigen Glieder derselben Reihe, da Umlagerungen bei der Darstellung obiger Derivate nicht wohl angenommen werden können.

Aus einigen in unserer oben citirten Abhandlung enthaltenen Aeusserungen glaubt H. Salkowski den Schluss ziehen zu dürfen[2]), dass wir dem Griess'schen Phenylendiamin die Stellung 1.3 beilegen. Dieses ist aber durchaus nicht berechtigt; wir haben uns in jener Abhandlung zunächst auf den von V. Meyer eingenommenen Standpunkt gestellt[3]), dann aber ganz allgemeine Gesichtspunkte zu Grunde gelegt, und für die in Frage kommenden Bromnitrobenzole alle drei möglichen Stellungen zugelassen. Von diesem Standpunkte aus beweisen unsere Versuche, dass wenn dem Dinitrobenzol die Stellung 1.4 zukommt, dem bei 125° schmelzenden Bromnitrobenzol nicht dieselbe Stellung zukommen kann[4]). Ob dem letzteren die Stellung 1.2 oder 1.3 entspricht, wollten wir nicht erörtern, hätten dieses aber allerdings, um Missverständnissen vorzubeugen, etwas schärfer betonen müssen. Genau präcisirt ist der von uns eingenom-

[1]) Diese Berichte V. 791.
[2]) Das. 872.
[3]) Ann. Ch. Pharm. 159. 19.
[4]) Zu demselben Resultat führen die Versuche von Rudnew (Zeitschr. Chem. 1871 202), welche wir bestätigen können.

mene Standpunkt in der Abhandlung über das Metanitranilin. Dort ist ausdrücklich hervorgehoben, dass die Bezeichnungen Ortho, Meta und Para in dem ursprünglichen Sinne gebraucht worden seien, also nur zur Bezeichnung zusammengehöriger in einander überführbarer Verbindungen und nicht mit der Bedeutung durch Zahlen ausdrückbarer relativer Stellungen. Diesen Standpunkt halten wir auch jetzt, soweit es die Substitutionsproducte des Benzols mit 6 Kohlenstoffatomen angeht, für den richtigen, wenigstens für so lange als die Beziehungen dieser Derivate zu den 2-basischen Säuren, welche als Grundlage der jetzigen Ortsbestimmungen dienen, oder zu den diesen Säuren nahe stehenden Verbindungen, Widersprüche in sich einschliessen. Möglicherweise werden sich diese Widersprüche bald aufklären; vor der Hand bestehen sie aber noch, denn wenn auch die Uebergänge der Säurederivate in Biderivate des Benzols wie sie von Salkowski[1]) und von Barth[2]) ausgeführt worden sind, zu übereinstimmenden Resultaten geführt haben, so findet doch das Gleiche bei der umgekehrten Reaction — Ueberführung der Benzolderivate in Säuren — nicht statt. V. v. Richter, dessen Versuche[3]) bei der Discussion dieser Fragen wenig oder garnicht beachtet worden sind, hat aus Bromnitrobenzol (Schmelzp. 125°) Orthobrombenzoesäure (1 . 3 nach V. Meyer) erhalten, ein Resultat, welches mit den von Salkowski und von V. Meyer kürzlich gezogenen Schlüssen gut übereinstimmt, dagegen nicht mit der frühern Ansicht V. Meyer's. Aus dem Griess'schen Bromnitrobenzol, welches dem Dinitrobenzol entspricht, also Parabrombenzoesäure (1 . 4) hätte liefern müssen, erhielt er dagegen Metabrombenzoesäure (1 . 2 nach V. Meyer); das dritte Bromnitrobenzol (1 . 2 nach Meyer und Salkowski, früher 1 . 3) konnte er in keine Säure verwandeln. Dieses letztere Resultat ist insofern nicht ohne Interesse, als man im Allgemeinen annimmt, dass je näher sich 2 negative Gruppen stehen, desto leichter sei eine derselben auszutauschen; bei den Versuchen von Richter findet, die obigen Stellungen als richtig angenommen, gerade das Gegentheil statt. Uebrigens darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass v. Richter aus dem Griess'schen Bromnitro- und Jodnitrobenzol in kleiner Menge Parabrom- und Parajodbenzoesäure erhalten hat; ein Umstand, welcher auf eine Umlagerung hindeuten kann.

Was das feste Bibrombenzol anbelangt, welches bei obigen Fragen ebenfalls eine grosse Rolle spielt, so haben wir einige Versuche angestellt, um gegen oder für die Stellung 1 . 4 neue Argumente herbeizuschaffen. Wir haben vorläufig das Bibrombenzol nitrirt und alle entstandenen Produkte sorgfältig untersucht. Hat das Bibrombenzol

[1]) Dies. Berichte V. 722.
[2]) Ann. Ch. Pharm. 159. 230.
[3]) Dies. Berichte IV. 459.

die Stellung 1.4, so kann es nur ein einziges Mononitroprodukt liefern; die Bildung von zwei Mononitroprodukten würde unbedingt die Stellung 1.4 ausschliessen; besitzt es aber die Stellung 1.2 oder 1.3, so können sich verschiedene Mononitroprodukte bilden, die Bildung von zweien ist sogar wahrscheinlich. Unsere Versuche haben nun ergeben, dass nur ein Mononitroderivat entsteht, wenigstens haben wir aus etwa 100 Grm. auf das sorgfältigste gereinigten Bibrombenzols ausser etwas öligen Producten und einer geringen Menge eines nicht in analysirbare Form zu bringenden Körpers nur das bei 84° schmelzende Nitrobibrombenzol erhalten. Damit ist nun allerdings noch nicht die 1.4 Stellung des Bibrombenzol bewiesen, da wir vielleicht nicht die richtigen Bedingungen zur Bildung von 2 isomeren Nitroprodukten getroffen haben, aber das gewonnene Resultat spricht doch ohne Frage zu Gunsten der Meyer'schen Ansicht.

Jetzt bliebe noch ein weiterer Versuch übrig, nämlich die Umwandlung des Bibrombenzols in Dimethylbenzol und Oxydation desselben mit verdünnter Salpetersäure; denn die von V. Meyer ausgeführte Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure genügt für einen strengen Beweis nicht, da sich etwa gebildetes 1.2 Dimethylbenzol auf diese Weise nicht erkennen lässt. Auch die Phenolparasulfonsäure dürfte für die Stellung des Bibrombenzols von Wichtigkeit werden, seitdem Kekulé und Barbaglia[1]) gezeigt haben, dass jene Säure bei Einwirkung von fünffach Chlorphosphor Bichlorbenzol, anscheinend identisch mit dem direct entstehenden, liefert. Die nach dieser Richtung zu machenden Versuche sind im hiesigen Laboratorium bereits in Angriff genommen worden, und wird in nächster Zeit darüber das Nähere mitgetheilt werden.

---

42. C. Graebe: Ueber Synthese des Phenanthrens.

(Eingegangen am 15. Februar.)

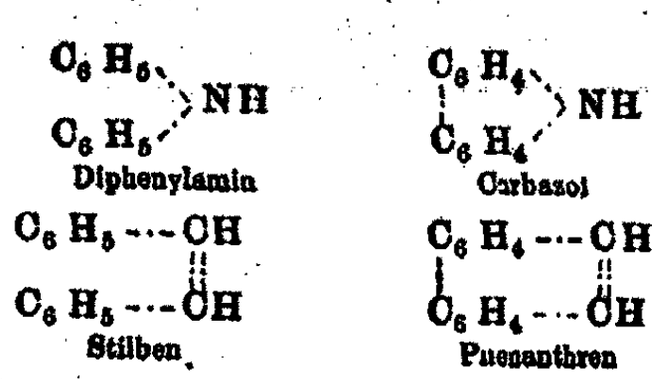
Im Anschluss an die Ansichten, die ich in der letzten Nummer dieser Berichte über Phenanthren ausgesprochen habe, theile ich heute eine synthetische Bildungsweise dieses Kohlenwasserstoffs mit, welche die Richtigkeit der damals nur als wahrscheinlich hingestellten Formel,

$$\begin{array}{l} C_6H_4 - - CH \\ \vdots \qquad\quad \| \\ C_6H_4 - - CH \end{array}$$

, beweist. Nach dieser steht das Phenanthren zum Stilben offenbar in derselben Beziehung wie das Carbazol zum Diphenylamin. Folgende Zusammenstellung der betreffenden Formeln wird dies leicht erkennen lassen.

---

[1]) Diese Ber. V. 875.



Diphenylamin Carbazol

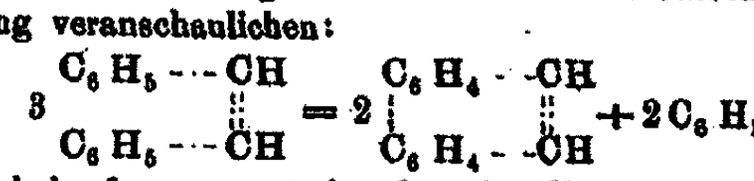
Stilben Phenanthren

Da nun Carbazol, wie ich früher gezeigt habe[1]), aus dem Diphenylamin beim Durchleiten durch glühende Röhren entsteht, so war es mir wahrscheinlich, dass das Phenanthren in derselben Weise aus Stilben zu erhalten sei.

Ich habe deshalb Stilben durch eine mit Glasstücken angefüllte Glasröhre geleitet, welche auf einem Verbrennungsofen mit Bunsenschen Brennern stark geglüht wurde. Freier Wasserstoff trat bei diesem Versuch nicht auf, dagegen hatte sich viel Toluol gebildet, welches bei der Destillation des erhaltenen Produkts zwischen 110 bis 120° überging. Dann stieg der Siedepunkt rasch bis gegen 300°, und die Hauptmenge der festen Körper destillirte zwischen 310—340°. Aus dieser Portion liess sich durch nochmalige Destillation und Ueberführen in die Pikrinsäureverbindung ein Kohlenwasserstoff isoliren, der in seinen Eigenschaften vollkommen mit Phenanthren übereinstimmte. Diese Reindarstellung war bei geringer Menge immer schwierig und zwar um so schwieriger, je mehr Stilben unverändert geblieben war.

Der Nachweis des Phenanthrens ist sehr leicht, wenn man es durch Oxydation in das Chinon verwandelt. Man kann dazu direkt das erhaltene Gemenge fester Kohlenwasserstoffe benutzen, da Stilben hierbei Benzoesäure liefert, die sich leicht vom Chinon trennen lässt. Das aus dem künstlich erhaltenen Phenanthren gewonnene Chinon war in jeder Beziehung identisch mit dem, welches ich früher beschrieben habe. Die Analyse gab ferner Zahlen, die scharf der Formel $C_{14}H_8O_2$ entsprechen.

Da bei obigem Versuch kein Wasserstoff, aber Toluol auftrat, so lässt sich die Bildung des Phenanthrens aus Stilben durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Ich habe ferner constatirt, dass das Phenanthren unter denselben Bedingungen auch aus Dibenzyl sich bildet. Es war dies nach obigem Resultat vorher zu erwarten, da Dreher und Otto[2]) schon früher

[1]) Diese Berichte V. 876.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 154, 176

nachgewiesen hatten, dass Dibenzyl beim Durchleiten durch eine glühende Röhre Stilben und Toluol, entsprechend folgender Gleichung, liefert:

$$2\begin{matrix} C_6H_5 \cdots CH_2 \\ \vdots \\ C_6H_5 \cdots CH_2 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 \cdots CH \\ \| \\ C_6H_5 \cdots CH \end{matrix} + 2C_6H_5 . CH_3 .$$

Der Versuch wurde einige Mal wiederholt und immer neben Stilben auch Phenanthren erhalten. Toluol war reichlich entstanden, freier Wasserstoff trat dagegen auch hier nur in sehr geringer Menge auf. Als sich bei einem Versuch die Temperatur sehr hoch gesteigert hatte, gelang es auch Anthracen aufzufinden, welches sich aus dem Toluol, entsprechend der Berthelot'schen Synthese, gebildet hatte.

Die Ausbeute von Phenanthren aus Dibenzyl war natürlich geringer wie aus Stilben, da sich nach obiger Gleichung aus ersterem nur halb so viel wie aus letzterem bilden kann.

Die Reaction, die zur Synthese des Carbazols und Phenanthrens geführt hat, und welche man als Diphenylbildung innerhalb des Moleküls bezeichnen kann, wird sich wahrscheinlich noch auf andere Verbindungen ausdehnen lassen. Ich vermuthe, dass sich in derselben Weise mit Leichtigkeit aus dem Diphenylmethan das Methylendiphenyl, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ \vdots \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CH_2$, bilden wird, und hoffe bald hierüber berichten zu können.

Das Verhalten des Benzophenons beim Durchleiten durch glühende Röhren habe ich gleichfalls mit in den Kreis dieser Untersuchung gezogen, doch scheint sich hier der Vorgang complicirter zu gestalten.

Königsberg i. Pr., 13. Februar 1873.

---

43. C. Rammelsberg: Ueber die chemische Natur des Stauroliths.

(Vorgetr. v. Verf. in d. Sitzg. v. 10. Febr.)

Der Staurolith, ein durch seine Zwillingskrystalle ausgezeichnetes Mineral, ein Silikat von Thonerde, Eisen und wenig Magnesia, hat bei früheren Untersuchungen sehr abweichende Resultate geliefert. In einer im Jahre 1861 publicirten Arbeit über zehn verschiedene Staurolithe bewies der Verfasser, dass das Eisen in einigen Abänderungen ausschliesslich, in anderen grösstentheils Oxydul, nicht Oxyd sei, wie man geglaubt hatte, aber auch er fand die Menge der Kieselsäure von 30—50 pCt. variirend, während das Verhältniss von $\overset{II}{R} : \overset{VI}{R}$ fast immer das von 1 : 2 blieb. Er sprach demnach die Vermuthung

aus, die Staurolithe könnten sich wie die Feldspathe verhalten, in welchen $\overset{I}{R}^2 Al$ oder $Ca\,Al$ mit nSi vereinigt ist.

Später fand Lechartier, dass die kieselsäurereichen Staurolithe der Bretagne, wenn sie mit Fluorwasserstoffsäure behandelt werden, einen Theil zurücklassen, welcher nur 30 pCt. SiO^2 giebt, d. h. ebensoviel, wie die kieselärmsten, zu denen die durchsichtigen Krystalle vom Gotthardt gehören. Ausserdem machte er darauf aufmerksam, dass der Staurolith im Glühen 1,3—5,5 pCt. chemisch gebundenes Wasser verliere.

Der Schluss, dass in allen Staurolithen das nämliche Silikat stecke, in denen vom Gotthardt an und für sich, in den übrigen neben überschüssiger Kieselsäure, bedurfte noch des Beweises, den Lechartier schuldig geblieben ist.

Der Verfasser hat zuvor den Staurolith vom Gotthardt von neuem untersucht und gefunden:

	a.	b.
Titansäure	0.56	30.24
Kieselsäure	29.46	
Thonerde	52.29	52.59
Eisenoxydul	13.42	13.86
Magnesia	2.29	2.81
Wasser	1.42	1.60
	99.42	101.10

Hieraus folgt das Atomverhältniss

$$H : \overset{II}{R} = 1 : 1.5$$
$$\overset{II}{R} : \overset{VI}{R} = 1 : 2^{1})$$
$$\overset{VI}{R} : Si = 1 : 1.$$

Die beiden letzteren werden durch die grosse Mehrzahl der früheren Analysen vollkommen bestätigt.

Sonach ist der Staurolith vom Gotthardt $H^2 \overset{II}{R}^3 Al^6 Si^6 O^{34}$, entsprechend $\overset{I}{R}^{22} Si^3 O^{17}$ oder einer Verbindung von Drittel- und Viertelsilikaten,

$$\left\{ \begin{array}{c} \overset{I}{R}^6 Si O^5 \\ Si^3\, 2 \overset{I}{R}i O^6 \end{array} \right\}$$

Die beiden säurereichsten Staurolithe, welche der Verfasser bei seinen früheren Versuchen angetroffen hatte, stammten von Pitkäranta in Finland und aus der Bretagne. Beide wurden nach Lechartier's Angabe mit HFl behandelt.

---

[1]) Ein wenig Fe ist hier ausser Acht gelassen.

Pitkäranta mit 51.3 Kieselsäure. Durch Behandlung mit der Säure blieben 61 pCt. zurück, und diese bestanden aus: SiO^2 20.23, TiO^2 0.18, AlO^3 52.85, FeO 14.65, MgO 2.41, sie hatten also in der That die Zusammensetzung des Staurolithe vom Gotthardt. Die Flussäure hatte 35.2 pCt. der ursprünglichen Substanz an Kieselsäure und nur 1.3 Thonerde, 2,4 Eisenoxydul und 0.1 Magnesia aufgelöst.

Bretagne. Das Material, welches früher 50.75 pCt. Kieselsäure geliefert hatte, hinterliess nach der Behandlung mit HFl einen Rest, welcher TiO^2 0.29, SiO^2 30.23, AlO^3 51.16, FeO 14.66, MgO 2.73, H^2O 1.26 lieferte. Also auch diese Krystalle zerfallen durch HFl in SiO^2 und das Silikat des Staurolithe vom Gotthardt.

Da schon aus älteren Versuchen erhellt, dass unter den Staurolithen der Bretagne auch solche mit 33—40 SiO^2 vorkommen, wurde ein anderes Exemplar (einfacher Krystall) der Wirkung der HFl ausgesetzt. Hier zeigte sich, dass aus Mangel einer grösseren Menge SiO^2 die Wirkung der Säure sich auch auf das Silikat erstreckte, aber die Analyse der einzelnen Theile führte auch zu der Mischung: TiO^2 1.00, SiO^2 31.76, AlO^3 50.03, FeO 14.18, MgO 2.07, H^2O 0.96, d. h. wenig abweichend von der normalen.

Dass es nur eine Staurolith-Zusammensetzung giebt, dass der Ueberschuss der SiO^2 sich nicht in Verbindung mit derselben befindet, folgt schon aus den mikroskopischen Beobachtungen Lechartier's, welche neuerlich von Lasaulx bestätigt und erweitert sind. Danach sind die meisten Staurolithe von Höhlungen durchsetzt, in welchen sich Quarz, öfter auch andere Mineralien befinden. Dass die Menge des Quarzes in den Krystallen bis auf 40 pCt. steigen kann, ist eine sehr bemerkenswerthe Thatsache.

---

44. A. Ladenburg: Versuche zur Synthese von Tyrosin.

(Eingegangen am 16. Febr.)

Nachdem Barth durch Schmelzen von Tyrosin mit Kali Paraoxybenzoësäure erhalten hatte, stellte er als Constitutionsformel für dasselbe die folgende auf: $C_6H_4 \begin{cases} OH \\ C_2H_3(NH_2)CO_2H, \end{cases}$ wonach es eine Oxyphenylamidopropionsäure oder ein Alanin wäre, in welchem 1 Atom H durch Oxyphenyl $C_6H_4(OH)$ vertreten ist. Sowohl er selbst, als auch Beilstein und Kuhlberg sind damit beschäftigt, auf dem durch das Symbol angedeuteten Weg Tyrosin synthetisch darzustellen.

Die meisten Reactionen des Tyrosin lassen sich auch durch die Formel $C_6H_4 \begin{cases} NHOC_2H_5 \\ CO_2H \end{cases}$ erklären, wonach dasselbe als Aethylen-

oxyparamidobenzoësäure aufgefafst wird. Auch diese müsste (nach Barth's Versuchen) beim Schmelzen mit Kali Paraoxybenzoësäure gaben, beim Erhitzen würde es Aethylenoxanilin $C_6H_5NHOC_2H_5$, eine Base liefern, deren Darstellung Wurtz vergeblich aus Glycolchlorhydrin und Anilin versuchte. Freilich würde diese Base beim Schmelzen mit Kali schwerlich Paraoxybenzoësäure erzeugen, während bekanntlich Barth aus der von Schmidt und Nasse durch Erhitzen von Tyrosin dargestellten Base durch Kalischmelzung Paraoxybenzoësäure erhielt. Dagegen würde bei meiner Hypothese zwischen Tyrosin und Neurin, den Spaltungsprodukten der Eiweiss Körper und des Lecithins eine grosse Aehnlichkeit der Constitution statthaben, so dass ich immerhin die Mühe nicht scheute, Aethylenoxyparamidobenzoësäure darzustellen.

Alle Versuche, dieselbe aus Paramidobenzoësäure und Glycolchlorhydrin zu gewinnen, schlugen fehl, wesshalb ich zur Darstellung von Aethylenoxyd schreiten musste; zu gleichen Molekülen wurde dieses mit Paramidobenzoësäure in zugeschmolzenen Röhren zwei Tage auf 50° erhitzt. Dann wurden die starkgekühlten Röhren, welche meist kein oder nur geringe Mengen von Gas enthielten, geöffnet, der Röhreninhalt mit kaltem Alkohol herausgespült, wobei nur wenig in Lösung ging, und der Rückstand nach mehrmaligem Waschen mit kaltem Alkohol aus warmem stark verdünntem Alkohol wiederholt umkrystallisirt.

Die so erhaltene Aethylenoxyparamidobenzoësäure krystallisirt in hübschen Prismen, ist in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heissem verdünntem Alkohol leicht löslich. Sie schmilzt bei 187°. Ihre Analysen führten zur Formel $C_9H_{11}NO_3$ (berechnet 59,66 pCt. C, 6,08 pCt. H, 7,73 pCt. N; gefunden im Mittel aus mehreren Verbrennungen und N-Best. 60,22 pCt. C, 6,65 pCt. H und 8,05 pCt. N). Da der Schmelzpunkt der neuen Verbindung fast zusammenfällt mit dem der Paramidobenzoësäure (186°) und auch die Zusammensetzung nicht wesentlich abweicht (Amidobenzoësäure verlangt 61,31 pCt. C, 5,10 pCt. H und 10,2 N), so war es mir wichtig, charakteristische Unterschiede beider Verbindungen zu finden, um sicher zu sein, dass der neue Körper keine Paramidobenzoësäure beigemengt enthält. In dieser Beziehung verdient zunächst die Schwerlöslichkeit der Aethylenoxyparamidobenzoësäure in kaltem Alkohol Erwähnung, worin die Paramidobenzoësäure sehr leicht löslich ist. Sehr prägnant unterscheiden sich beide Substanzen dem Bleiacetat gegenüber. Lösungen der Aethylenoxyparamidobenzoësäure werden dadurch nicht getrübt, während selbst in verdünnten heissen Lösungen von Paramidobenzoësäure bei Zusatz von Bleiacetat nach wenigen Sekunden eine krystallinische Ausscheidung eines Doppelsalzes von paramidobenzoësaurem Blei mit essigsaurem Blei entsteht ($C_7H_6O_2NC_2H_3O_2Pb$ verlangt 51,48 pCt. C. gef. wurden 50,93 pCt. Pb), welche so charakteristisch

ist, dass sie zur Erkennung kleiner Mengen von Paramidobenzoësäure benutzt werden kann.

Fig. 1.

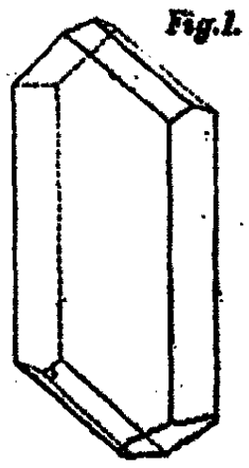
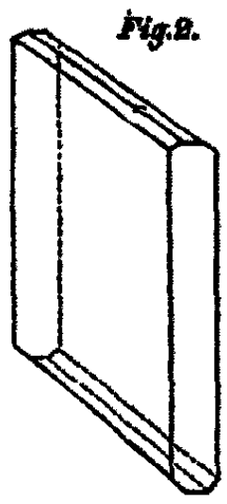


Fig. 2.



Die Aethylenoxyparamidobenzoësäure bildet Verbindungen mit Basen und Säuren. Ihre Metallsalze sind meist in Wasser so leicht löslich, dass sie zur nähern Untersuchung nicht geeignet erschienen. Von den Verbindungen mit Säuren ist namentlich das salpetersaure Salz ausgezeichnet, welches leicht in hübschen Tafeln und Prismen von der in Fig. 1 abgebildeten Form erhalten werden kann, wenn man die Aethylenoxyparamidobenzoësäure in verdünnter Salpetersäure in der Wärme löst und dann langsam erkalten lässt. Die salpetersaure Paramidobenzoësäure krystallisirt in Blättchen und wird nur bei sehr langsamer Verdunstung in grössern Tafeln von der in Fig. 2 abgebildeten Form erhalten. Die Analyse der salpetersauren Aethylenoxyparamidobenzoësäure ergab 44,74 pCt. C und 5,44 pCt. H, die Formel $C_9H_{11}NO_3HNO_3$ verlangt 44,26 pCt. und 4,92 pCt. H.

Beim Erhitzen der Aethylenoxyparamidobenzoësäure im Oelbad auf 210° verliert dieselbe Kohlensäure, und erst gegen 260° hört die Gasentwicklung auf. Das zurückbleibende Oel wurde zur Entfernung etwa unzersetzt gebliebener Säure mit verdünnter Sodalösung behandelt und dann durch Schütteln mit Aether gelöst. Nach der Verdunstung des letztern hinterbleibt die entstandene Base als braune Flüssigkeit, welche sich leicht in verdünnten Säuren löst. Die Salze krystallisiren aus Wasser nur schwer, auch in Alkohol sind sie sehr leicht löslich, doch kann das Sulfat daraus nach fast vollständiger Verdunstung des Lösungsmittels in Nadeln krystallisirt erhalten werden. Die Analyse dieser Verbindung ergab 50,49 pCt. C, 7,06 pCt. H, 8,35 pCt. S, welche Zahlen sich denen von der Formel $(C_6H_7NC_2H_4O)_2H_2SO_4$ verlangten (51,66 pCt. C, 6,45 pCt. H, 8,60 pCt. S.) annähern. Vielleicht gelingt es, diese Base in grösserer Menge und in reinerem Zustand direkt aus Anilin und Aethylenoxyd zu gewinnen.

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich mit Bestimmtheit, dass die Aethylenoxyparamidobenzoësäure von dem Tyrosin verschieden ist. Nichtsdestoweniger glaube ich, dass diese Versuche ein gewisses Interesse verdienen, da sie zeigen, dass die Verbindbarkeit des Aethylenoxyds weiter geht, als man aus den Wurtz'schen Versuchen zu schliessen berechtigt war. Nach dieser Richtung soll das Verhalten des Aethylenoxyds in meinem Laboratorium weiter untersucht werden.

Heidelberg, im Februar 1873.

45. Aug. Faust: Ueber die Constitution der Chlorphenole, der Chlornitrophenole und der Nitrophenole.

(Eingegangen am 11. Febr.)

Die beiden isomeren Nitrophenole sind bis jetzt noch nicht direkt auf die Stellung ihrer Nitrogruppen untersucht worden. Körner hat zwar durch Erhitzen von Amidophenol aus nicht flüchtigem Nitrophenol mit Schwefelsäure und Braunstein Chinon erhalten, allein dieser Beweis für die Stellung der Amido- bez. Nitrogruppe im Phenol möchte nicht genügend sein, da Anilin bei derselben Behandlung auch Chinon giebt.[1])

Dagegen hat Schmitt[2]) die beiden isomeren Nitrophenole — durch Destillation der Platindoppelsalze der betreffenden salzsauern Diazophenole — in die entsprechenden Chlorphenole übergeführt. Schmitt erhielt so aus dem Platindoppelsalz des Diazophenol's aus nichtflüchtigem Nitrophenol das bei 218° siedende Chlorphenol von Dubois[3]) aus welchem später Petersen[4]) durch Schmelzen mit Kalihydrat Hydrochinon bekommen hat.

Ferner erhielt Schmitt aus dem Platindoppelsalz des salzsauern Diazophenol's aus flüchtigem Nitrophenol ein bei 175—180° siedendes Chlorphenol. Dieses Chlorphenol habe ich in Gemeinschaft mit Müller auf dieselbe Weise, wie Schmitt dargestellt und auch unter den Produkten der direkten Einwirkung von Chlor auf Phenol gefunden.[5]) Wir haben inzwischen die Kalischmelze dieses Chlorphenol's untersucht und im wesentlichen Brenzkatechin mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften darin angetroffen.

Petersen (l. c.) nimmt, nach Körner, für das bei 218° siedende Chlorphenol und diesem entsprechend für das nichtflüchtige Nitrophenol die Orthostellung 1.2 an, weil er durch Schmelzen dieses Chlorphenol's mit Kalihydrat Hydrochinon erhalten hat. Es ist aber keineswegs sicher gestellt, dass Hydrochinon die Stellung 1.2 hat, es kann ebenso gut 1.4 constituirt sein und ich halte nach den Untersuchungen der dem Hydrochinon entsprechenden Chlor- und Nitroderivate des Phenol's die Stellung 1.4 der Hydroxylgruppen im Hydrochinon für wahrscheinlicher. Ich habe im Folgenden diesem Chlorphenol und so auch dem nichtflüchtigen Nitrophenol die Parastellung 1.4 zugetheilt und zwar aus folgenden Gründen:

1. Giebt das Parachlorphenol 1.4 beim Nitriren nur ein Chlormononitrophenol 1.4.3. Bei jeder andern Stellung des Chlor's darin,

---

[1]) Jahresbericht 1863, 415.
[2]) Diese Berichte I. 67.
[3]) Zeitschrift für Chemie 1866, 705.
[4]) Ann. Chemie Ph. 157,127.
[5]) Diese Berichte V. 777.

würden wohl zwei isomere Chlormononitrophenole auftreten, wie dies z. B. bei dem Metachlorphenol 1.3 der Fall ist.

2. Giebt das Paranitrophenol 1.4 beim Nitriren ebenfalls nur ein Dinitrophenol — Paranitrometanitrophenol 1.4.3. Das Metanitrophenol 1.3 bildet hierbei zwei isomere Dinitrophenole.
3. Lässt es sich bei einer andern als der Parastellung 1.4 des nichtflüchtigen Nitrophenols nur gezwungen erklären, weshalb beim Einführen von Chlor in Dinitrophenol von 114° Schmelzpunkt dasselbe Chlordinitrophenol von 110—111° Schmelzpunkt entsteht, welches man erhält, wenn man nichtflüchtiges (Para) Nitrophenol chlorirt und das so erhaltene Nitrochlorphenol nitrirt. Nimmt man aber an, dass die Nitrogruppe im nichtflüchtigen Nitrophenol die Parastellung hat, so versteht sich diese Erscheinung von selbst; es kann kein anderes Chlordinitrophenol hierbei auftreten. Figur 3 macht dies anschaulich.

Weniger zwingend ist die Annahme, dass das bei 175.5—177° siedende Chlorphenol und dem entsprechend das flüchtige Nitrophenol ein Metakörper 1.3 ist; es kann ebensogut die Stellung 1.2 haben; dies lässt sich nicht entscheiden, trübt aber auch weiter nicht die Betrachtungen, die sich darauf stützen werden.

Bei den bis jetzt bekannten Chlornitro- und Nitrophenolen, in welchen 1,2 und 3 Wasserstoff-Atome substituirt sind, kommen nur Para- und Metastellungen vor. Orthoderivate sind hierbei noch nicht aufgefunden.

Fig. 1.

Metachlorparanitrophenol 110° Schmelzpunkt.

Ist dargestellt

1) durch Nitriren von Metachlorphenol (Faust u. Müller),
2) durch Einführen von Chlor in Paranitrophenol (Armstrong),
3) durch Herausnahme einer Nitrogruppe aus Metachlorparanitrometanitrophenol (Faust).

Hiernach kann seine Constitution nicht zweifelhaft sein.

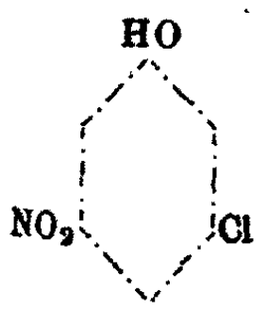


Fig. 2.

Metachlormetanitrophenol 70° Schmelzpunkt.

Dargestellt durch Nitriren von Metachlorphenol; es tritt hierbei neben dem vorhergehenden Metachlorparanitrophenol auf (Faust u. Müller).

Die Metastellung der Nitrogruppe ergiebt sich hier daraus, dass das Metachlormetanitrophenol 1.3.5 beim weitern Nitriren, ebenso wie das Metachlorparanitrophenol 1.3.4, in Metachlorparanitrometanitrophenol 1.3.4.5 übergeht (Faust u. Müller).

Das Verhalten des Metachlorphenols beim Nitriren entspricht genau dem Verhalten des Metanitrophenol's. Letzteres giebt beim Nitriren zwei isomere Dinitrophenole.[1]) Das eine dieser Dinitrophenole (von 114° Schm.) ist identisch mit dem aus Paranitrophenol durch Nitriren ausschliesslich entstehenden Dinitrophenol und ist demnach Paranitrometanitrophenol 1.3.4. Das zweite Dinitrophenol (von 64° Schm.) ist Dimetanitrophenol 1.3.5, denn beide isomere Dinitrophenole gehen beim nochmaligen Nitriren in ein und dasselbe Trinitrophenol 1.3.4.5 (Pikrinsäure) über.[2]) — Dieses Verhalten entspricht wieder genau dem Verhalten der beiden isomeren Metachlormononitrophenole 1.3.4 und 1.3.5. — Weiter unten werden wir aber sehen, dass die Pikrinsäure Dimetanitroparanitrophenol 1.3.4.5 ist, und dass deshalb das bei 64° schmelzende Dinitrophenol Dimetanitrophenol 1.3.5 sein muss. Dies Dinitrophenol hat auch nach der Auffassung seiner Entdecker (Hübner u. Schneider) die beiden Nitrogruppen gegenüber liegend, die aber aus andern, theoretischen Gründen geneigt sind, ihm die Constitution 1.2.6 zu geben. — Durch Einführen von einem Atom Chlor in dies Dinitrophenol wird wahrscheinlich das bei 81°. schmelzende Chlordinitrophenol von Dubois erstehen.

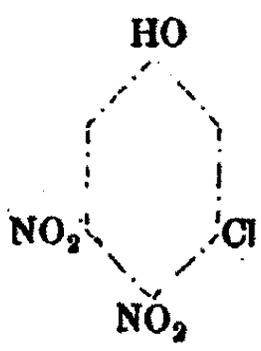


Fig. 3.

Metachlorparanitrometanitrophenol 110—111° Schmelzpunkt.

Ich habe schon oben erwähnt, dass das Metachlorparanitrophenol und auch das Metachlormetanitrophenol beim weitern Nitriren in das Chlordinitrophenol übergehen, und so muss Letzteres schon nach dieser Entstehungsweise Metachlorparanitrophenol 1.3.4.5 sein. Ferner spricht noch für diese Constitution, dass es durch Einführen von Chlor in Metanitroparanitrophenol 1.3.4 entsteht; hier nimmt das eingeführte Chlor eine Metastellung ein (Faust, Armstrong). Dann ist dies Chlordinitrophenol noch erhalten worden durch Reduktion der Pikrinsäure zu Amidodinitrophenol, Ueberführen dieses in die Diazoverbindung und Kochen der Letztern mit Salzsäure (Faust). Das Chlor tritt hier in eine Metastellung, und so muss auch die Pikrinsäure Dimetanitroparanitrophenol 1.3.4.5 Fig. 4 sein.

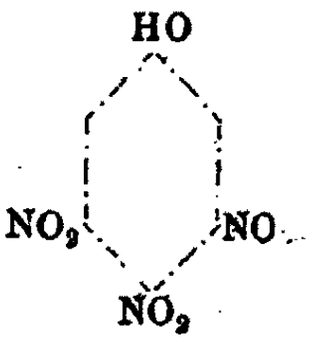


Fig. 4.

Petersen[3]) hat endlich durch Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure neben dem bei 110—111° schmelzenden Metachlorparanitrometanitrophenol auch geringe Mengen des bei 81°

[1]) Hübner u. Schneider, Zeitschrift für Chemie 7.528.
[2]) Hübner u. Henking, daselbst 7.528.
[3]) briefliche Mittheilung.

schmelzenden Dubois'schen Chlordinitrophenol's erhalten. Bei dieser Reaktion hat also ein Theil des Chlor's die Paranitrogruppe in der Pikrinsäure verdrängt. Es beweist dies, dass das bei 81° schmelzende Chlordinitrophenol Parachlordimetanitrophenol ist.

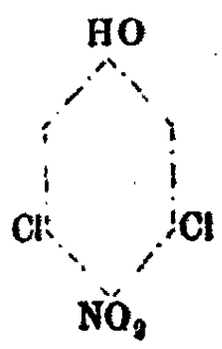


Fig. 5.

Dimetachlorparanitrophenol 125° Schmelzpunkt.

Ist zuerst von Seifart durch Einführen von zwei Atomen Chlor in Paranitrophenol dargestellt. Hierbei entsteht anfangs Paranitrometachlorphenol (Armstrong). Für die zweite Metastellung des Chlor's in diesem Körper spricht entscheidend, dass derselbe beim vorsichtigen Nitriren ein Atom Chlor gegen eine Nitrogruppe austauscht und in das vorhergehende Metachlorparanitrometanitrophenol übergeht (Armstrong). Seifart hat aus diesem Dimetachlorparanitrophenol eine Nitrogruppe herausgenommen und so ein Dichlorphenol von 218—220° Siedepunkt und 65° Schmelzpunkt erhalten. Dieses Dichlorphenol ist hiernach natürlich Dimetachlorphenol.

Es bleibt mir noch übrig, einige Abkömmlinge vom Parachlorphenol und das Trichlorphenol zu betrachten. Hierbei bin ich allerdings theilweise auf Vermuthungen angewiesen.

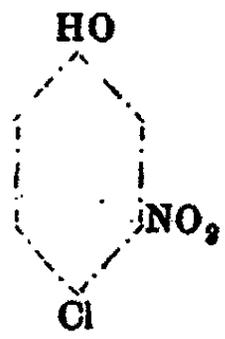


Fig. 6.

Parachlormetanitrophenol 86—87° Schmelzpunkt.

Entsteht durch Nitriren von Parachlorphenol und durch Einführen von Chlor in Metanitrophenol (Faust u. Saame); seine Constitution ist hiernach unzweifelhaft 1.4.3.

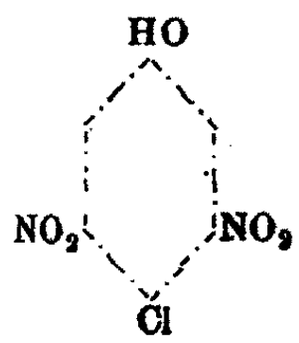


Fig. 7.

Parachlordimetanitrophenol 81° Schmelzpunkt.

Entsteht durch weiteres Nitriren des vorhergehenden Parachlormetanitrophenol's (Faust u. Saame) und durch Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure (Petersen). Ich habe diesen Körper schon bei der Pikrinsäure besprochen, und es kann nach seiner Entstehungsweise aus Pikrinsäure nicht zweifelhaft sein, dass er Parachlordimetanitrophenol 1.4.3.5 ist.

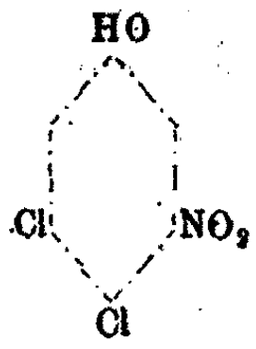


Fig. 8.

Parachlormetanitrometachlorphenol 121—122° Schmelzpunkt.

Entsteht durch Nitriren von Dichlorphenol (von 209—210° Siedep. und 43° Schmelzp. Fischer) und durch Einführung von Chlor in Parachlormetanitrophenol (Faust u. Saame). Die Metastellung des Chlor's hierin ist unerwiesen, doch darf sie wohl aus Analogie angenommen werden. Das Dichlorphenol, aus welchem dieses Dichlornitrophenol entstanden ist, würde dann Parachlormetachlorphenol sein.

Trichlorphenol 244° Siedep., 67—68° Schmelzp.

Für die Constitution des Trichlorphenol's fehlen die Anhaltepunkte. Wahrscheinlich ist es aber wie die Pikrinsäure 1.3.4.5 und so Dimetachlorparachlorphenol.

Zum Schluss will ich noch die besprochenen Körper zusammenstellen.

Metaderivate.	Siedepunkt.	Schmelzpunkt.	Paraderivate.	Siedepunkt.	Schmelzpunkt.
Flüchtiges Nitrophenol	214°	45°	Nichtflüchtiges Nitrophenol	—	110°
Chlorphenol	175,5–177°	flüssig	Chlorphenol	218°	41°
β Dinitrophenol . .	—	64°			
Chlornitrophenol . .	—	70°			
Dichlorphenol . . .	218—220°	65°			

Para- und Metaderivate.	Siedepunkt.	Schmelzpunkt.
Paranitrometanitrophenol (α Dinitrophenol)	—	114°
Parachlormetanitrophenol	—	86—87°
Paranitrometachlorphenol	—	110°
Parachlormetachlorphenol?	209—210	43°
Parachlordimetanitrophenol	—	81°
Paranitrometachlormetanitrophenol . .	—	110—111°
Paranitrodimetachlorphenol	—	125°
Paramitrodimetanitrophenol (Pikrinsäure)	—	120°
Parachlordimetachlorphenol? (Trichlorphenol)	236	67°

Göttingen, 15. Februar 1873.

46. Th. Zincke: Ueber die Einwirkung von Zink auf Gemische von aromatischen Haloidverbindungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; eingegangen am 17. Februar.)

Die vorläufige Mittheilung von Merz und Grucarevic in dem letzten Hefte dieser Berichte veranlasst mich zu einigen Bemerkungen. Ich habe die Einwirkung von Zink auf reines Chlorbenzoyl und auf Gemische desselben mit aromatischen Kohlenwasserstoffen schon vor geraumer Zeit studirt, bis jetzt aber nur über die erstere Reaction gelegentlich einer Besprechung der Benzoinreihe eine kurze Notiz gemacht[1]). Ich hoffte damals, dass es mir gelingen würde, durch Einwirkung von Metallen (Kupfer, Silber, Zink) aus dem Chlorbenzoyl das Dibenzoyl zu erhalten; diese Hoffnung ging jedoch nicht in Erfüllung; Silber und Kupfer wirkten gar nicht ein, und gegen Zink verhielt sich das Chlorbenzoyl genau wie das Benzylchlorid, es entwichen Ströme von Salzsäuregas, die Masse verdickte sich nach und nach und war schliesslich in ein braunes festes Harz verwandelt. Immerhin konnte dieses Produkt, wenn die Reaction sich auch nur theilweise zwischen 2 Molekülen vollzogen hätte, eine interessante Verbindung enthalten. Der Wasserstoff der Salzsäure musste aus dem Benzolkern stammen und bei einfacher Reaction wäre demnach die Bildung eines Körpers $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_4$ zu erwarten gewesen. Einen derartigen Körper, identisch oder isomer mit dem Anthrachinon habe ich nicht isoliren können, und auch eine Wiederholung des Versuches, wesentlich veranlasst durch die Beobachtung von Kekulé und Franchimont[2]), dass sich bei der trocknen Destillation von benzoesaurem Kalk Anthrachinon bildet — eine Bildungsweise, welche obige Formel für das Anthrachinon sehr wahrscheinlich macht — hat ein gleiches, negatives Resultat ergeben.

Die grosse Aehnlichkeit nun, welche das Chlorbenzoyl in seinem Verhalten gegen Zink mit dem Benzylchlorid zeigte, führte weiter dazu, die Reaction auch bei Gegenwart aromatischer Kohlenwasserstoffe vor sich gehen zu lassen. Angewandt wurden bis jetzt Benzol und Toluol, welche zwar ebenfalls die Entwicklung von Salzsäure veranlassen, aber doch bei weitem nicht eine so glatte Reaction geben, wie mit Benzylchlorid, so dass an eine Darstellung von Methylbenzophenon $C_6H_5 \cdots CO \cdots C_6H_4 \cdots CH_3$ in grösserem Massstabe, welche ich auf diesem Wege beabsichtigte, nicht gedacht wer

[1]) Diese Berichte IV. 886.
[2]) Das. V. 908.

den konnte. Der grösste Theil des Benzoylchlorids zersetzt sich ohne Frage unter den gegebenen Bedingungen in derselben Weise, als wenn es für sich der Einwirkung von Zink ausgesetzt wird.

Bei der Anwendung von Benzol habe ich jedoch ein Produkt beobachtet, welches eine vorläufige Erwähnung verdient. Als das Rohprodukt der Reaction der Destillation unterworfen wurde, ging zunächst unzersetztes Benzol über, dann folgte Chlorbenzoyl und bei 250—260° eine ziemliche Quantität Benzoesäure, der eine nicht unerhebliche Menge einer rothen Substanz beigemengt war. Bei 300°, dem Siedepunkt des Benzophenons, welches übrigens nur in sehr geringer Menge entstanden war, blieb das Thermometer noch kurze Zeit stationär, dann aber fing der Rückstand an sich zu zersetzen, und die Destillation musste unterbrochen werden. Nach Entfernung der Benzoesäure aus den höheren Destillaten blieb ein halbfester schön rother Rückstand, welcher mit verdünntem Alkohol behandelt, prachtvoll rothgefärbte Flocken hinterliess, welche aus heissem Alkohol in langen dicken Nadeln krystallisirten und bei etwa 145—146° schmolzen. Zur nähern Untersuchung dieses Körpers fehlte mir bislang Material und Zeit, und ich wollte desshalb die Untersuchung einem Praktikanten des hiesigen Laboratoriums übergeben, bin aber jetzt durch die vorläufige Notiz von Merz und Grucarevic daran verhindert worden und muss die in Aussicht gestellten weiteren Mittheilungen derselben abwarten.

Wie es scheint, haben Letztere bei Anwendung von Naphtalin viel glattere Resultate erzielt, wie ich sie mit Benzol oder Toluol erhalten habe. Es ist dieses insofern interessant, als das Naphtalin beim Erhitzen mit Benzylchlorid und Zink zwar auch die mehrfach besprochene Reaction giebt, aber doch schon sehr viel Harz entstehen lässt. Die aus Naphtalin und Benzylchlorid entstehenden Kohlenwasserstoffe habe ich noch nicht näher untersucht und will hier nur vorübergehend bemerken, dass dieselben dicke ölige Flüssigkeiten sind, welche nach monatelangem Stehen anfangen, Krystalle auszuscheiden. Aehnlich wie Naphtalin verhalten sich die meisten aromatischen Verbindungen von hohem Siedepunkt, wenn sie mit Benzylchlorid und Zink erhitzt werden; immer findet Abspaltung von Salzsäure statt, deren Wasserstoff aber grössten Theils aus dem Benzylchlorid stammt, so dass die Reactionsprodukte stets eine mehr oder minder grosse Menge von harzigem Kohlenwasserstoff enthalten. Schon das Cymol reagirt bei Weitem weniger glatt, wie Xylol oder Toluol.

Das Chlorbenzoyl und das Benzylchlorid sind indessen nicht die einzigen Verbindungen, welche derartige Reactionen veranlassen; viele, vielleicht sämmtliche aromatische Verbindungen, deren Seitenkette ein Halogen enthält, werden sich in derselben Weise verhalten, und man

wird auf diesem Wege eine Anzahl neuer Verbindungen darstellen können.

Ich selbst habe meine Versuche augenblicklich noch auf das Chlorobenzol $C_6H_5CHCl_2$ und auf die Phenylbromessigsäure

$$C_6H_5CHBrCO_2H$$

ausgedehnt. Aus dem ersteren hoffe ich durch Einwirkung von Benzol und Zink Triphenylmethan zu erhalten, aus der letzteren habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Symons bereits eine Säure von der Zusammensetzung der Diphenylessigsäure erhalten, welche sich wahrscheinlich als identisch mit der von Jena aus der Benzilsäure dargestellten erweisen wird. Ausser dieser Säure bildet sich bei der Reaction noch eine zweite Säure, deren Untersuchung uns augenblicklich beschäftigt. Wir werden die Ergebnisse unserer Untersuchungen in nächster Zeit mittheilen und auch die aus Toluol und Phenylbromessigsäure entstehenden Säuren mit in den Kreis derselben ziehen.

Schliesslich will ich noch eines Versuches erwähnen, welchen W. Doer gelegentlich der Darstellung des Diphenylmethans ausgeführt hat, und welcher einiges Licht auf die Wirkung des Zinks wirft. Das Zink kann, wie sich herausgestellt hat, ohne Schaden für den weiteren Verlauf der Reaction aus der Flüssigkeit entfernt werden, so bald die Reaction überhaupt einmal begonnen hat. Der Versuch wurde so ausgeführt, dass das Benzol mit dem Benzylchlorid und Zink erwärmt wurde, bis Entwicklung von Salzsäure eintrat, dann wurde das Ganze durch einen Heisswassertrichter in einen auf 120—130° erwärmten Kolben filtrirt und mit dem Erhitzen fortgefahren. Die Salzsäureentwicklung ging ruhig weiter, die entstehenden Produkte waren dieselben wie bei Gegenwart von Zink, und nur in der relativen Menge derselben könnte ein kleiner Unterschied liegen.

---

47. H. Salkowski: Zur Kenntniss der direkten Bildung aromatischer Amidoderivate.

(Schluss.)

(Eingegangen am 17. Febr.)

In Bezug auf meine letzte Mittheilung über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand (diese Berichte V, 872) habe ich nachzuholen, dass die Bildung von Dinitroanilin aus Dinitroanisol, wie dort vermuthungsweise ausgesprochen, schon bei der Temperatur des siedenden Wassers stattfindet. Ferner bin ich bei der Untersuchung des Reduktionsproduktes aus Dinitroanilin durch Zinn und Salzsäure jetzt mit Sicherheit zu dem Resultat gekommen, dass es Triamido-

benzol ist. Man isolirt dasselbe aus dem salzsauren Salz, in welcher Form es zunächst erhalten wird, am besten durch Destillation mit einem grossen Ueberschuss von gebranntem Kalk aus kurzen, vorn abwärts gebogenen Verbrennungsröhren — eine Methode, die ich für alle derartigen Fälle sehr empfehlen kann. Das so erhaltene Triamidobenzol ist gleichwohl nicht so rein wie das aus Triamidobenzoësäure darstellbare und auch schwierig zu reinigen: es mag sich hieraus die Differenz erklären, welche ich in seinem Siedepunkte (etwa 340°) im Vergleich mit dem des Triamidobenzols aus Triamidobenzoësäure (330°) beobachtet habe. Theoretisch müssen, wie sich aus den Entwicklungen in meiner letzten Notiz ergiebt, beide identisch sein.

Bekanntlich erhielt A. W. Hofmann durch Reduktion des Dinitroanilins mit Eisen- und Essigsäure nicht Triamidobenzol, sondern Diamidobenzol (Phenylendiamin) und Ammoniak. Diese verschiedene Wirkung einander verhältnissmässig so ähnlicher Reduktionsmittel ist jedenfalls sehr bemerkenswerth.

Das von mir bei der Reduktion des Dinitroanilins erhaltene Resultat veranlasste mich, bereits früher begonnene Versuche über die Reduktion des Trinitroanilins (Pikramid) durch Zinn und Salzsäure wiederum aufzunehmen, da ich hoffte, so zu einem Tetraamidobenzol zu gelangen. Indessen liess sich trotz möglichster Beschleunigung aller Manipulationen eine Oxydation des Produktes nicht verhindern, und ich bin so zu einer Base gelangt, welche nach der Analyse ihres salzsauren und schwefelsauren Salzes höchst wahrscheinlich die Formel

$$C_6 H_2 (NH_2)_2 (OH)_2 \text{ oder } C_6 H_2 (NH_2)_2 (O_2)$$

besitzt, im freiem Zustande jedoch nicht erhalten werden konnte. Die beiden genannten Salze enthalten resp. 2 und 1 Molekül Säure.

Die angekündigten Versuche über die Einwirkung des Ammoniaks auf die beiden isomeren Mononitroanisole haben den vorausgesehenen Erfolg gehabt. Das Nitroanisol aus flüchtigem Nitrophenol geht hierdurch in das Metanitroanilin von Zincke über, das Orthonitroanisol in das gewöhnliche Nitroanilin (β Hofmann); beide wurden ausser durch ihre sonstigen Eigenschaften durch den Schmelzpunkt und eine Stickstoffbestimmung identificirt. Die Leichtigkeit mit der sich die Umsetzung vollzieht, ist bei den beiden isomeren Substanzen eine sehr verschiedene; denn während das Orthonitroanisol schon durch mehrstündiges Erhitzen mit wässrigem Ammoniak von 0,93 spec. Gew. auf 140° zum grossen Theil in das entsprechende Nitranilin übergeht, wird das andere Nitranisol erst bei Temperaturen von 190—200° erheblich angegriffen. Vermuthlich in Folge dieser hohen Temperatur wird hierbei gleichzeitig durch Einwirkung des Wassers eine kleine Menge Nitrophenol rückgebildet.

Endlich habe ich noch die Anissäure und ihre Isomeren, die

Methylsalicylsäure und die Methoxy-Benzoësäure in den Kreis meiner Versuche gezogen, von der Voraussetzung ausgehend, dass vielleicht schon die Anwesenheit einer Carboxylgruppe die Gruppe OCH_3 geneigt mache, bei Einwirkung von Ammoniak der Amidogruppe den Platz zu räumen. Diese Voraussetzung stützt sich auf die Beobachtung, dass die gleichzeitige Anwesenheit der Gruppe COOH neben Nitrogruppen jedenfalls die erwähnte Zersetzung befördert, dass z. B. die Dinitranissäure von Ammoniak leichter angegriffen wird, als das Dinitranisol. Der Versuch hat sie indessen nicht bestätigt, Bei Anwendung von wässrigem Ammoniak von 0,93 (bei stärkerem explodiren die Röhren in der Regel) bleibt bei 9—10stündigem Erhitzen auf 200° der grösste Theil der Säuren unangegriffen, erst bei höherer Temperatur (250°) erfolgt eine, meist nur partielle Reaktion, deren Produkt jedoch nicht die entsprechende Amidosäure ist, sondern die Oxysäure nebst geringen Mengen Phenol, vielleicht auch etwas Anisol. Bei noch höherer Temperatur (280°) entsteht wesentlich Phenol (dieser Versuch ist nur mit Anissäure ausgeführt). Bei Anwendung von alkoholischem Ammoniak und Erhitzung auf 200° scheinen ausser den obigen Produkten auch ätherartige Verbindungen zu entstehen.

Als Resultat der ganzen Versuchsreihe ergiebt sich also, dass es ausschliesslich die Nitrogruppe ist, welche die Ersetzbarkeit der ätherbildenden Gruppe in den OCH_3 oder OC_2H_5 im Kern enthaltenden Derivaten des Benzols oder der Benzoësäure durch NH_2 bewirkt, in der Weise, dass diese Ersetzung um so leichter stattfindet, je mehr Nitrogruppen in die Verbindung eintreten.

Königsberg i. P., Universitäts-Laboratorium, d. 16. Febr. 1873.

Correspondenzen.

48. H. Schiff, aus Florenz 9. Febr. 1873.

In den Akten der Akademie zu Bologna theilt F. Selmi eine weitere Reihe von toxikologisch-chemischen Beobachtungen mit. Als förderliche Methode zur Zerstörung der organischen Substanz in den noch auf Metalle zu untersuchenden Rückständen gibt er die folgende: Man verflüssigt jene Rückstände durch Erwärmen mit concentr. Schwefelsäure, versetzt dann mit überschüssigen Natriumcarbonat und trocknet die Masse in einer Schale ein. Die trockne Masse wird in einem beschlagenen langhalsigen Kolben im Sandbade bis zum Glühen erhitzt. Die organische Substanz verbrennt leicht auf Kosten des Sauerstoffs des sich reducirenden Sulfates, und die geschmolzene Masse

enthält die Metalle zum Theil als unlösliche, zum Theil als in dem Schwefelnatrium lösliche Schwefelmetalle. Schwefelquecksilber sublimirt in den Hals des Kolbens. Die Operation erfordert etwa zwei Stunden.

Bei Behandlung sowohl von gefaulten als auch von frischen Eingeweiden nach dem von Otto modificirten Verfahren von Stas zur Aufsuchung von Alkaloiden, erhielt Selmi einige Male eine Substanz, welche sich gegen jodirtes Jodkalium, Goldchlorid, Platinchlorid, Nessler'sches Reagens, Phosphormolybdänsäure etc. wie Alkaloide verhält und leicht zu Irrthümern Veranlassung geben könnte. Ausgezeichnet ist jene Substanz durch stark reducirende Eigenschaften und durch eine violettrothe Reaktion mit warmer Schwefelsäure. Selmi hat sich überzeugt, dass jene Reaktionen weder von Tyrosin noch von Leucin, Glycin, Kreatin oder Kreatinin herrühren. Er setzt seine Untersuchungen über diesen Körper fort. — Weitere Mittheilungen von Selmi über Auffindung von Phosphor in Fällen, in welchen das Mitscherlich'sche Verfahren versagt, sowie über Unterscheidung von Pikrotoxin und Colocynthin, erlauben keinen kürzeren Auszug.

Das Gewand des vor einem Jahrtausend begrabenen S. Ambrosius giebt heute noch den Gelehrten Stoff zur Controverse. Gegenüber der Behauptung der Mailänder Chemiker, das Gewand sei mit Indigo gefärbt gewesen, sucht G. Bizio (Gazz. chim. 1872 p. 483) darzuthun, dass sämmtliche zu Gunsten des Indigo angeführten Reaktionen ebensogut auf den orientalischen Purpur passen und dass ausserdem das Purpurgewand viel mehr Wahrscheinlichkeit für sich habe.

Als neue Methode zur Synthese aromatischer Säuren hat E. Paternò (Gazz. chim.) die Umwandlung des Acetenylbenzins in Phenylpropiolsäure mittelst Kohlensäure und Natrium beschrieben. Diese Synthese ist bereits 1869 von Glaser ausgeführt worden.

Die wesentliche Verbesserung des Gesundheitszustandes, welche durch die Baumcultur in den mit Sumpffiebern behafteten Gegenden bewirkt wird, hat man durch die Annahme zu erklären gesucht, die Blätter erzeugten Ozon, welches die Miasmen zerstöre. Nach G. Bellucci (Perugia) ist jedoch diese Erklärung nicht zulässig. Er hat sich durch frühere und neuere Versuche überzeugt, dass der von den grünen Pflanzentheilen ausgehauchte Sauerstoff nicht die Eigenschaften des Ozons habe.

G. Pisati (Palermo) hat, von einer Modification der elektrochemischen Theorie ausgehend, Untersuchungen über die Constitution der Körper und der chemischen Verbindungen veröffentlicht. Die Abhandlung erlaubt keinen Auszug.

G. Grattarola (Florenz) hat Natrolith, Chabasit, Apatit und Chalcit als für die Insel Elba neue Mineralien beschrieben. Der Autor hat diese Mineralien nur qualitativ analysirt.

S. Zavaglia (Bologna) hat eine Vorrichtung construirt, um

automatisch gewogene Mengen von Flüssigkeit zu verdampfen. Der Apparat besteht im Wesentlichen aus einem Hebel, welcher einerseits auf der Wagschale ruht, andrerseits aber ein Schwimmerventil trägt, durch dessen Senkung der Gaszufluss unterbrochen wird. Man bringt Lampe und Gefäss auf einer Tafelwage ins Gleichgewicht, fügt den Apparaten noch soviel an Gewicht zu, als man Flüssigkeit verdampfen will und stellt die eine Seite des Hebels auf die Wagschale ein. Ist die bestimmte Menge Flüssigkeit verdampft, so hebt sich die Wagschale; dadurch senkt sich das Schwimmerventil und die Lampe verlischt in Folge der Unterbrechung des Gaszuflusses.

Ihr Correspondent hat sich in letzter Zeit wieder mit den Reaktionen der Aldehyde auf natürliches Coniin beschäftigt. Die Einwirkung findet nach der allgemeinen Formel:

$$2C^8H^{14}.NH + C^nH^mO = H^2O + \left.\begin{matrix}C^8H^{14}.N\\C^8H^{14}.N\end{matrix}\right\}C^nH^m$$

statt, aber die Reinigung der Produkte wird durch den unerwarteten Umstand erschwert, dass das natürliche Coniin in ausgezeichneter Weise auf die Aldehyde condensirend einwirkt. Mit Acetaldehyd erhielt ich reichliche Mengen von Aldehydharz, und auch andere homologe Aldehyde wurden beim Erwärmen in höhersiedende Körper übergeführt. Die Aldehydderivate des Coniins haben keine oder nur sehr schwach ausgesprochene basische Eigenschaften.

Bei dieser Gelegenheit erwähne ich eines eigenthümlichen Condensationsprodukts des Glyoxals. Es bildet sich, wenn man die essigsaure Lösung des Glyoxals mit etwas Salzsäure in gelinder Wärme stehen lässt. Man erhält dann nach einigen Tagen ein blendend weisses Pulver, ganz vom Aussehen des Stärkmehls. Es entspricht der Zusammensetzung

$$C^{12}H^{14}O^{13} = 6C^2H^2O^2 + H^2O,$$

es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln kaum löslich und überhaupt durch grosse Widerstandsfähigkeit ausgezeichnet. Die Verbindung scheint nur ein Hydroxyl und keine Aldehydgruppe zu enthalten.

Beim Vermischen von Alkohol und Wasser zeigt sich bekanntlich ein Maximum der Contraktion, für eine der Formel $C^2H^6O + 3H^2O$ entsprechende Mischung. Ich habe durch F. Cintolesi prüfen lassen, wie diese Mischung sich beim Verdampfen verhält. Wie zu erwarten, fand man bei 100° vollkommene Dissociation. Verdampft man aber unter vermindertem Drucke bei etwa 80°, so beobachtet man noch merkliche Contraktion im Dampfzustande. Dieselbe entspricht etwa einer Mischung $C^2H^6O + \frac{1}{2}H^2O$, also nahezu derjenigen Mischung

von Alkohol und Wasser, welche bei der Destillation des wässrigen Weingeists gegen 80° in grosser Menge überdestillirt und einen fast constanten Siedepunkt zeigt.

---

49. A. Henninger, aus Paris 10. Februar 1873.

Academie-Sitzung vom 27. Januar.

Die HH. L. Troost und G. Hautefeuille haben ihre Arbeit über die allotropischen Umwandlungen des Phosphors fortgesetzt und folgende Maximal- und Transformationspannungen bestimmt:

Temperaturen.	Maximal-spannungen.	Transformations-spannungen.
360°	3.2 Atm.	0.6 Atm.
440°	7.5 „	1.75 „
487°	„	6,8 „
494°	18.0 „	„
503°	21,9 „	„
510°	„	10.08 „
511°	26.2	„
531°	„	16.0 „
550°	„	31.0 „
577°	„	56.0 „

Ueber 520° ist es nicht möglich, die Maximalspannungen zu bestimmen, da die Verwandlung in amorphen Phosphor so rasch vor sich geht, dass die Maximalspannung nicht erreicht werden kann.

Ich will nicht auf die Folgerungen, welche die HH. Troost und Hautefeuille aus ihren Versuchen ziehen, näher eingehen, jedoch eines daraus entspringenden Resultats, welches experimentell bestätigt wurde, erwähnen.

Bringt man in ein luftleeres Rohr in die Mitte Phosphor und erhitzt daselbst auf eine bestimmte Temperatur, und zugleich die beiden Enden auf verschiedene, jedoch niedrigere Temperaturen, so setzt sich an dem heisseren Ende amorpher Phosphor ab, während der kältere Theil fast ganz frei davon bleibt. Beispielsweise waren in einem Versuche die Temperaturen folgende: in der Mitte 500° und zu beiden Seiten 350 und 324°. Nach 1½ Stunden war der auf 350° erhitzte Theil mit rothem Phosphor überzogen, während der kältere keine Spur davon zeigte.

Nach Hrn. L. d'Henri kann man auch Abends alkalimetrische Versuche machen, wenn man sich des monochromatischen Lichtes der Natriumflamme bedient. Die rothe Lakmuslösung erscheint dabei völlig farblos, während die blaue Flüssigkeit eine tintenschwarze Färbung zeigt.

Die HH. Friedel und Silva legen ihre Arbeit über den neuen, tertiären Alkohol, den Pinacolinalkohol vor. Ich habe dieser Arbeit schon Erwähnung gethan.

Hr. H. Joulie bestimmt den Gehalt an reinen Nitraten in dem Chilisalpeter und Salpeter, indem er die Substanz mit Salmiak erhitzt, dadurch die Nitrate in Chloride überführt und dann letztere volumetrisch ermittelt. Aus der Differenz zwischen dem ursprünglichen Chlorgehalt und dem nach Glühen mit Salmiak kann man die vorhandene Menge Nitrate bestimmen. Wenn man ferner das Gewicht des Glührückstandes ermittelt, so hat man ein Anzeichen, ob der fragliche Salpeter Natronsalpeter, oder der Chilisalpeter Kalium enthält.

Hr. F. Pisani hat den Jeffersonit von Franklin (New-Jersey) und den Arit des Berges Ar (Dep. des Basses-Pyrénées) analysirt.

Ersterer krystallisirt in nach $\infty P \infty$ abgeplatteten Krystallen; Spaltbarkeit, nach $\infty P \infty$ vollkommen, nach $(\infty P \infty)$ schwierig.

$$\infty P \infty : (\infty P \infty) = 90^0\ 45'; \quad OP : \infty P \infty = 105^0\ 45';$$

Härte 5.5; specifisches Gewicht 3.63.

Zusammensetzung: $SiO_2 = 45.95$; $Al_2O_3 = 0,85$; $CaO = 21.55$; $MnO = 10.20$; $FeO = 8.91$; $MgO = 3.61$; $ZnO = 10,15$; Glühverlust: 0.35; Summe: 101,57. Verhältniss des Sauerstoffs der Kieselsäure zu dem der Basen $RO = 2 : 1$.

Der Arit ist amorph; spec. Gewicht 7.19. Zusammensetzung: $S = 1.5$; $As = 11.4$; $Sb = 48.6$; $Ni = 37.2$; $Zn = 2.4$. Summe $= 101.5$.

Formel: Ni (Sb, As).

Academie, Sitzung vom 3. Februar.

Hr. B. Renault beschreibt Verbindungen von Phosphor mit Zink und Cadmium. Lässt man Phosphordampf über zur Rothgluth erhitztes Zink oder Zinkoxyd streifen, so erhält man neben dem schon früher erwähnten Zn_3P_2, gelbe, braune oder rothe, feine Krystallnadeln, welche, mit Vorsicht erhitzt, alle roth werden und der Formel ZnP_2 entsprechend zusammengesetzt sind. Von Säuren werden sie nur langsam angegriffen.

Cadmium liefert unter denselben Umständen ebenfalls zwei Phosphide; metallglänzendes Cd_3P_2 und rothe Krystalle, oder manchmal indigoblaue Blättchen der Verbindung Cd_2P. Beide werden ziemlich leicht von Säuren unter Phosphorwasserstoffentwicklung angegriffen, letztere giebt gleichzeitig unterphosphorige Säure und einen gelben phosphorhaltigen Körper.

Hr. E. Jungfleisch berichtet über die vollständige Synthese activer Weinsäure; ich habe dieser Arbeit schon erwähnt.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 7. Februar.

Hr. Bourgoin hat durch Einwirkung von Brom auf Dibrom-

bernsteinsäure bei 180° Kohlensäure, Bromwasserstoff und vierfach Bromäthan $C_2H_2Br_4$ erhalten.

$$C_4H_4Br_2O_4 + 2Br_2 = 2CO_2 + 2HBr + C_2H_2Br_4.$$

Dasselbe siedet bei 206° und ist krystallisirbar.

Die HH. Friedel und Silva in Fortsetzung ihrer Untersuchungen über das Pinacolin sind zu sehr interessanten Resultaten gelangt.

Das Acetat des Pinacolinalkohols $C_6H_{14}O$ bildet eine farblose, bei 140—142° siedende Flüssigkeit.

Pinacolinalkohol bleibt beim Erhitzen auf 250° unverändert; mit Brom erzeugt er unter heftiger Einwirkung das Bromid des Kohlenwasserstoffs C_6H_{12} und Wasserstoff.

Bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch liefert er zuerst Pinacolin; es ist dies das erste Beispiel eines tertiären Alkohols, der sich oxydirt, ohne zu zerfallen. Das Pinacolin erleidet unter weiterer Einwirkung des Oxydationsmittels eine höchst interessante Zersetzung. Es entweicht Kohlensäure, und es entsteht eine neue mit der Valeriansäure isomere Säure $C_5H_{10}O_2$. Dieselbe siedet bei 160—163° und krystallisirt in bei 26° schmelzenden Blättchen. Dieselbe ist eine viel schwächere Säure als die Valeriansäure, zersetzt wohl Carbonate, wird aber durch Essigsäure aus ihren Salzen abgeschieden. Sie löst sich bei 20° in 45.5 Th. Wasser, während Valeriansäure in 23.6 Th. löslich. Sie greift Zink nicht merklich an. Ihr Natriumsalz bildet schöne Krystallblätter, in Alkohol löslich; Kaliumsalz ist zerfliesslich; Zinksalz ein weisser Niederschlag; das Kupfersalz zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit aus, es bildet einen schön grünen Niederschlag.

Die Constitution der neuen Säure weicht von der der bekannten organischen Säuren ab; sie enthält in der That nicht die Gruppe Carboxyl, sondern den Atomcomplex $\begin{array}{l} C \\ \vdots \\ C \\ \vdots \\ H \end{array}\!\!>O$. Von der Formel des Pinacolin $\begin{array}{l} (CH_3)_2 . C \\ \vdots \\ (CH_3)_2 . C \end{array}\!\!>O$ ausgehend, gelangt man für die Säure zu der Formel:

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2 . C \\ \vdots \\ (CH_3)\ \ C \\ \vdots \\ H \end{array}\!\!>O$$

Die Benzilsäure ist die einzig bekannte Säure, der, wie Hr. Grimaux schon vor einigen Jahren dargethan, eine ähnliche Constitution zukommt.

Hr. Berthelot knüpft an die Mittheilung des Hrn. Friedel einige Betrachtungen über die Natur der verschiedenen Säuren an; er theilt dieselben in 3 Klassen:

1) Säuren mit einfacher Function: Essigsäure etc.
2) Säuren mit complexer Function: Milchsäure, Salicylsäure etc.
3) Unvollständige Säuren: H_2S; CO; CNH, Alkohole, Phenole.

Er stellt die erhaltenen thermischen Resultate über die Neutralisation der Säuren und über den Einfluss der vorhandenen Wassermenge auf die Neutralisationswärme zusammen, und benutzt dieselben als Criterien zur Classification derselben.

Hr. Silva kommt auf das gechlorte Diisopropyl $C_6H_{13}Cl$ zurück; durch Einwirkung von Silberacetat ist es ihm gelungen, neben viel Kohlenwasserstoff C_6H_{12}, eine geringe Menge eines Acetats zu erhalten, das bei 155—160° siedet. Der entsprechende Alkohol $C_6H_{13}.OH$ scheint zwischen 145 und 150° überzugehen.

---

50. R. Gerstl, aus London den 15. Februar.

Eine längere Abhandlung über die Isomerien in der Terpen-Gruppe, von Dr. Wright in der jüngsten Sitzung der *Chemical-Society* vorgebracht, hat unsere Kenntniss dieser Kohlenwasserstoffe mit einigen Details bereichert. Die zum Ausgangspunkte gewählten Materialien waren Muscatnuss- und Citronenöl, in denen Gladstone Terpene gefunden hatte, die bei 167° und 174° bezüglich siedeten. Fractionirte Destillation des Muscatöles lieferte die folgenden Körper:

1. Ein bei 300° noch nicht flüchtiges Harz von der Zusammensetzung $C_{40}H_{56}O_5$ (etwa 2 pCt. des Oeles).

2. Bei 260—280°, und 280—290° siedende Flüssigkeiten, deren Zusammensetzung durch die Formel $(C_{10}H_{13}O_2)_n$ ausgedrückt werden kann.

3. Ein Sauerstoffkörper, Siedep. 212—218°, von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$.

4. Ein bei 173—179° siedendes Gemisch (ungefähr 15 pCt. des in Verwendung genommenen Oeles) von Terpen, $C_{10}H_{16}$, und ein wenig Cymol, $C_{10}H_{16}$.

5. Ein bei 163—164° siedender, aus Terpen und geringer Spur von Cymol bestehender Kohlenwasserstoff, — an 70 pCt. des Oeles betragend.

Das von Gladstone gefundene, bei 167° siedende Myristicen reducirt sich nunmehr zu einer Mischung von zwei ode mehreren

Terpenen mit vielleicht etwas Cymol. Der oxydirte Körper [3.] ist Gladstone's Myristisol. Er wird durch Hitze erst in eine isomere (oder polymere) bei höherer Temperatur siedende Modification, und dann in ein dieselbe Zusammensetzung behaltendes Harz verwandelt. Mit wasserentziehenden Reagentien liefert Myristisol Cymol, und mit Pentachlorphosphor eine Verbindung $C_{10}H_{15}Cl$, welche sich durch anhaltendes Kochen in Cymol und Salzsäure spaltet.

Bei der Destillation des Pomeranzenöls ergaben sich die folgenden Produkte:

1. Ein bei 300° nicht-flüchtiges, durch die Formel $C_{20}H_{30}O_3$ ausdrückbares Harz. (Beiläufig 28 pCt.)

2. Eine kleine Menge (etwa 0.3 pCt.) eines mit Myristisol identischen, doch einen andern Geruch besitzenden Körpers.

3. Ein Kohlenwasserstoff mit constantem Siedepunkte 178° (corr.).

Die Gegenwart von Cymol in dem niedrigst siedenden Destillate des Muscatöles ward durch wiederholte Behandlung des Kohlenwasserstoffes mit Schwefelsäure und nachfolgende Destillation im Dampfstrome nachgewiesen: es wurde von Schwefelsäure unangegriffenes reines Cymol erhalten, das durch Oxydation in Terephthalsäure überging. In ähnlicher Weise wurde aus Terpentinöl Cymol dargestellt, aus welchem Umstande Verfasser schliesst, dass die durch Oxydation gewisser Terpene gewonnene Terephtalsäure von beigemengtem Cymol und nicht vom Terpene herrühre. Diese Ansicht wird ferner bekräftigt durch die Thatsache, dass der aus dem Oele der Pomeranzenrinde stammende Kohlenwasserstoff (Hesperiden) bei Behandeln mit Schwefelsäure keine Spur von Cymol liefert, noch auch wenn vollständig oxydirt, Terephtalsäure.

Es dürfte erwähnenswerth sein, dass beim Vermengen von Schwefelsäure und Myristicen (Siedep. 163°) viel mehr Wärme entwickelt wird, als wenn die gleichen Mengen von Schwefelsäure und Hesperiden (Siedep. 178°) mit einander vermischt werden, und dass derselbe Unterschied beim Behandeln mit Brom sich zeigt.

Unter dem Einflusse von Kaliumbichromat und Schwefelsäure verwandelt sich Hesperiden grösstentheils in Kohlen- und Essigsäure; eine kleine Menge wird übrigens zu einer bei 210° siedenden, mit Kampher isomeren Flüssigkeit oxydirt. Wie schon erwähnt, ist unter den Oxydationsprodukten keine Spur von Terephtalsäure zu finden, was um so erstaunlicher ist, als durch Behandlung mit Brom und nachheriges Erhitzen des gebildeten Hesperidendibromides reines, leicht in Terephtalsäure überführbares Cymol entsteht.

Der niedrigste Muscatkohlenwasserstoff gab, wie oben behandelt, dieselben Produkte, gleichzeitig aber auch ein wenig Terephtalsäure (muthmasslich von beigemengtem Cymol.) Man dürfte somit die vier Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}O$, nämlich Myristisol,

Hesperiden-Kampher (Hesperidol?), und die beiden künstlich durch Oxydation von Hesperiden und Myristicen erhaltenen Verbindungen, als identisch ansehen, wenn sie nicht im Geruch von einander differirten, — jeder derselben ein distinct specifisches Aroma besitzend. Verfasser meint, dieser Umstand wäre nicht gewichtig genug, um die Identität zu leugnen.

Durch Einwirkung von Salpetersäure ergab Myristicen eine Säure von der Constitution $C_{20}H_{26}O_{16}$, getrocknet bei 100°, oder $C_{20}H_{26}O_{16} . 2 H_2O$, über Schwefelsäure getrocknet; Hesperiden lieferte eine Säure von der Zusammensetzung $C_{20}H_{26}O_{17}$, getrocknet bei 100°, und $C_{20}H_{26}O_{17} . 2 H_2O$, wenn über Schwefelsäure entwässert. Beide Säuren, Myristisin- und Hesperisinsäure, stimmen in ihren Eigenschaften mit Schwanert's Kamphresinsäure überein, von welcher aber, gleichwie von Kachler's Kamphoronsäure, nichts entdeckt werden konnte. Ausser den obigen Säuren entstand in beiden Fällen noch Oxalsäure, und in der Reaction mit Myristicen auch noch etwas Toluyl- und Terephtal-, aber keine Isophtalsäure.

Jodwasserstoffsäure und Phosphor fügen dem Hesperiden keinen Wasserstoff zu; Jodwasserstoff allein erzeugt eine unbeständige Flüssigkeit.

Im Ganzen kommt Dr. Wright zu dem von Oppenheim angedeuteten Schlusse, dass die verschiedenen Terpene Hydride des Cymols seien.

Am selben Abend hatten wir noch die folgenden Mittheilungen:

„Ueber Einwirkung von Natrium auf Anilin", von Dr. Armstrong. Die HH. Merz und Weith haben vor Kurzem angegeben[1]), dass Natrium auf Anilin nicht einwirke. Dies ist richtig für Temperaturen unter dem Siedepunkte des Anilins, Erhitzt man aber die beiden Körper in geschlossenen Röhren auf 200°, so entsteht unter Entwickelung von Wasserstoff eine harzartige Substanz, die eine Mischung von $C_6H_5 . NaHN$ und $C_6H_5 . Na_2N$ zu sein scheint. Methylamin wird selbst bei 250° nur wenig angegriffen von Natrium, und Aethylamin ganz und gar nicht.

„Ueber Anthrapurpurin", von Herrn Perkins. Dieser im rohen künstlichen Alizarin vorkommende Körper, dessen Abscheidung ziemlich umständlich ist, giebt bei der Analyse Zahlen, welche zur Formel $C_{14}H_8O_5$ führen. Anthrapurpurin sublimirt unter theilweiser Zersetzung löst sich wenig in Alkohol und in Aether, aber ziemlich leicht in kochendem Eisessig, aus dem es in Büscheln von kleinen orangegelben Nadeln herauskrystallisirt. Mtt wasserfreier Essigsäure auf 150° erhitzt, liefert es Triacetylpurpurin,

$$C_{14}H_5(C_2H_3O)_3O_5,$$

[1]) Diese Berichte, V. 646.

eine in blassgelben Schuppen krystallisirende, bei 220—222° schmelzende Verbindung. Seinen Reactionen zufolge bezeichnet Verfasser das Anthrapurpurin als Anthrachinon worin drei Wasserstoffatome durch ebenso viele Hydroxyle ersetzt wären.

---

51. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

694. J. C. Lee, Littleborough, Engl. „Wiedergewinnung von Fett."
Datirt 7. März 1872.

Es bezieht sich dies auf das Abscheiden der Fette aus Seifenwässern oder den beim Reinigen von Schaafwolle fortgehenden Flüssigkeiten und wird durch Zusetzen von etwas Schwefelsäure bewerkstelligt. Das resultirende Magma lässt man auf Filtern abtröpfeln, presst es dann bei höherer Temperatur aus und unterwirft es nun der Reinigung in üblicher Weise.

705. A. F. Andrews, New Haven, Ver. St. „Behandlung von Gusseisen."
Datirt 7. März 1872.

Zweck des Verfahrens ist, durch Guss erhaltene eiserne Artikel schmiedbar zu machen. Patentbesitzer setzt die zu verarbeitenden Stücke in feuerfesten stark erhitzten Kasten einem Strom von Wasserstoff, oder Wasserstoff und Kohlenoxyd (wie solches Gemenge beim Durchleiten von Wasserdampf über rothglühende Kohlen entsteht) für mehrere Stunden aus. Die eisernen Gegenstände sind während der Operation in kohlensauren Kalk (Marmorstaub) oder Eisenoxyd eingebettet.

715. J. Garneri, London. „Darstellung von Aluminium."
Datirt 8. März 1872.

Aluminiumoxyd, gewonnen auf eine der üblichen Weisen aus Kaolin, plastischem Thon u. s. w., wird mit Holzkohle vermengt — 40 Thl. Kohle auf 100 Oxyd — und zur Rothgluth erhitzt. Die noch heisse Masse wird in dunkelrothglühende Retorten gebracht, in welche man aus einem Gasometer Chlor leitet. Das entstehende und sich verflüchtigende Chloraluminium wird in geeigneten Condensatoren aufgefangen und durch den electrischen Strom zerlegt. Das freiwerdende Chlor führt man wieder in den Gasometer, welcher aus innen mit Blei belegtem Eisen construirt ist und mit Kohlentheer das auf der Oberfläche mit Salzsäure bedeckt ist, abgeschlossen wird. Die Condensirgefässe sind aus inwendig glasirtem Eisenbleche. Der electrische Strom wird durch einen electromagnetischen Apparat hervorgerufen.

724. J. J. Grinlinton, London. (R. Dawson, Colombo, auf Ceylon). „Verwerthung des Kaffeestrauches."
Datirt 9. März 1872.

Blätter, Rinde, Bast, Holz, Wurzel, kurz alle Theile des Strauches, werden getrocknet und mit kochendem Wasser extrahirt, um das in selben enthaltene Coffeïn zu verwerthen.

730. R. H. Patterson, London. „Reinigung von Leuchtgas."
Datirt 9. März 1872.

Es handelt sich hier hauptsächlich um die Entfernung jenes Schwefels aus dem Gase, der nicht als Schwefelwasserstoff zugegen ist. Reines Schwefelcalcium,

über welches man das von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff befreite Gas leitet, soll diese Reinigung zu Wege bringen.

747. E. F. R. Lucas, Wolverhampton, Engl. „Pech-Destillation."

Datirt 11. März 1872.

Die Destillation wird in Cupellir-Oefen, die in geeigneter Weise mit Condensatoren verbunden sind, vorgenommen. Wenn kein Oel mehr übergeht, lässt man die Flamme des Heerdes über die zurückgebliebene Kohle in dem Ofen streichen, um diese in Coaks zu verwandeln. Das erhaltene Destillat wird mit einem Mineralöle vermischt, erhitzt, kühlen gelassen und die sich abscheidende, halbfeste Masse presst man in hydraulischen Pressen. Der so erzeugte feste Kuchen besteht hauptsächlich aus Chrysen und Anthracen; man trennt beide von einander durch Wiederauflösen in einem Mineralöl und Auskrystallisiren des Chrysens.

752. E. Matteen, Widdlesboro'-on-Tees, Engl. (Für A. de Terré und E. de Mercader, Lüttich.) Sprengmittel."

Datirt 12. März 1872.

Die Mengungsverhältnisse der das Sprengpulver constituirenden Substanzen sind so gewählt, dass unter den durch das Abfeuern erzeugten Gasen kein, oder nur sehr wenig Kohlenoxyd sich finde, und dass der Schwefel mit den Alkalien zu Monosulfid sich verbinde. Die folgende Composition soll diesen Anforderungen entsprechen:

47	Theile	salpetersaures Natron
18	„	salpetersaures Kali
6	„	kohlensaures und schwefelsaures Natron
17	„	Schwefel
12	„	Sägemehl.

768. T. J. Smith, London. (Für P. E. Martin, Paris.) „Darstellung von Leuchtgas."

Datirt 14. März 1872.

In die Ausmündung eines Hohofens, der wie üblich mit Erzen und Feuermaterial angefüllt wird, senkt sich eine verticale, cylindrische, am Boden durchlöcherte Retorte, welche Holz, Torf, Lignit, oder sonst eine Wasserstoff entwickelnde Substanz enthält. Die auf diese Weise hydrogenirten Hohofengase bilden nach vorangegangener üblicher Reinigung ein für Heiz- und Leuchtzwecke ganz ausgezeichnetes Gas. In manchen Fällen führt der Erfinder Wasser oder Wasserdampf, oder auch Sauerstoff in den Hohofen, um die Kohle oder den Kohlenwasserstoff des in der Retorte befindlichen Materiales zu oxydiren.

771. SG. Gregg und D. Evans, London. „Pflastermaterial."

Datirt 14. März 1872.

Inniges Gemenge von gepulvertem Granit, Kiesel, Schlacke, Kalk, Cement, Eisenoxyd (oder auch nicht) und Lösung von Kieselsäure (Wasserglas?).

774. W. J. Lockyer, Bristol. „Künstlicher Dünger."

Datirt 14. März 1872.

Natürliche Phospate werden nach einer der bekannten Weisen mittelst eine. Säure in Superphosphate übergeführt, und die überschüssige Säure neutralisirt man mit den bei der Destillation von Knochen oder Steinkohlen erhaltenen ammoniakalischen Producten.

779. J. C. Mewburn, London. (Für J. T. Fastré, Paris.) „Dampfkessel-Signal."

Datirt 14. März 1872.

Der zu überwachende Dampfkessel steht in Verbindung mit einem Luftreservoir, an welchem eine, theilweise mit Quecksilber gefüllte, U-förmige Röhre ange-

bracht ist. In den oberen Theil des freien Endes der Röhre tauchen — doch ohne das Quecksilber zu berühren — die Platinpole von zwei mit einem electrischen Alarmapparate verbundenen Drähten. Steigt nun die Temperatur des Kessels hoch genug um die Luft im Reservoir so weit auszudehnen, dass das von derselben gehobene Quecksilber die Platindräthe erreicht, so wird ein Strom hergestellt und dadurch das Glockenwerk gelöst. Durch specielle Versuche muss natürlich ausgemittelt werden, ob die erste Berührung zwischen dem Quecksilber und den Polen dann eintritt, wenn der Kessel seine Maximaltemperatur erreicht hat.

790. R. A. Robertson, London. „Verdampfungs-Gefässe."

Datirt 15. März 1872.

Es handelt sich hier insbesondere um die Vacuumpfannen zum Verdampfen zuckerhaltiger Flüssigkeiten, und die Erfindung besteht in der Substitution von Siemens Dampf-Ejector (Pat. Spec. 8255/1870.) für die üblichen Luftpumpen, um das Vacuum zu erzeugen.

793. F. S. Thomas, London. „Pflastermaterial."

Datirt 15. März 1872.

Gepulverter Granit, Sägemehl und Steinkohlenasche mit einer aus 4 Theilen Pech und 1 Theil Guttapercha bestehender Lösung zusammengerührt.

794. J. Russell und W. R. Hutton, Stirling, Schottland. „Gewinnung von Zink."

Datirt 15. März 1872.

Statt Zinkspath zu rösten und das Zinkoxyd erst nachher zu reduciren, wird das Erz selbst mit Coaks vermengt und bis zur vollständigen Reduction erhitzt.

Ist das zu verarbeitende Erz Zinkblende, so unterlässt man das Rösten nicht, sondern führt es im Gegentheile so aus, dass die frei werdende Schwefligsäure aufgefangen und die Schwefelsäure oxydirt werden kann. Man muss in diesem Falle die entweichenden Gase durch genügend lange Kanäle leiten, damit gleichzeitig fortgerissenes Zinkoxyd sich in selben ablagere.

797. J. Barnatt und W. Vokins, London. „Künstliches Brennmaterial."

Datirt 16. März 1872.

Asche wird mit einer 9 Theile Kochsalz und ein Theil Soda enthaltenden Lösung angefeuchtet, und so präparirt mit Kohlenstaub, Torf, Strassenkehricht u. s. w. vermengt. Zweck dieser schönen Operation ist Brennmaterial — das jetzt hier zu Lande sehr theuer ist — zu ersparen.

---

52. Specificationen von Patenten für Frankreich.

93334. Margueritte, Paris. „Bereitung von Traubenzuckersyrup und festem Traubenzucker."

Datirt 18. November 1871.

Das Patent beschreibt:

1) Die Bereitung von flüssigem und festem Traubenzucker durch Behandeln eines beliebigen Zuckers, Zuckersaft, Melasse, Rohzucker etc. mit siedender verdünnter Säure, besonders Phosphorsäure oder Superphosphat.

2) Die Entfärbung der erhaltenen Lösung durch feine Knochenkohle und die Niederschlagung letzterer durch Centrifugalkraft.

3) Die Entfernung übelriechender Substanzen aus der Zuckerlösung durch lange fortgesetztes Kochen mit verdünnter Säure.

4) Die Krystallisation des Traubenzuckersyrups durch Eintragen einer gewissen Menge festen Traubenzuckers.

93401. **Stephens.** „Bereitung von Ammoniumsulfat aus Harn.

Datirt 26. October 1871.

Englisches Patent 1871, No. 2770.

93572. **Blanchard, Rang und Grovost.** „Klärungsmittel für Zuckerlösungen beim Raffiniren."

Datirt 15. December 1871.

Es wird dazu angewendet zwei- oder dreibasisches Kalium- oder Natriumphosphat.

93623. **Konigs und Henderson.** „Fabrication von Kalium- und Natriumsulfat, Salzsäure und Chlor.

Datirt 19. December 1871.

Englisches Patent 1871, No. 1642.

93630. **Tavernier.** „Ueberziehung von gravirten Platten mit Bronze oder anderen Legirungen auf galvanischem Wege.

Datirt 19. December 1871.

Gewöhnlich überzieht man die Platten je nach ihrer Natur mit Eisen, Nickel oder anderen grauen oder weifsen Metallen; die Farbe des Ueberzugs mufs von derjenigen der Platte verschieden sein, damit man die Abnutzung des Ueberzugs leicht erkennen kann. In manchen Fällen ist dieses Resultat schwer zu erreichen und der Patentinhaber wendet alsdann ein aus Kupfersalz und Goldsalz zusammengesetztes Bad an.

93631. **Tilderley.** Bereitung von Cämentstahl und weichem Gusseisen (*Fonte malléable*).

Datirt 21. December 1871.

Man wendet als Cämentmaterial die Röstrückstände des Pyrits oder Kupferkieses an.

93659 und Zusätze. *Société métallurgique pour l'exploitation des procédés Ponsard.* Fabrication von Gusseisen, Stahl und Eisen.

Datirt 22. December 1871.

Das Princip des Processes liegt in der Anwendung verschiedener Brennstoffe zur Reduction und Schmelzung der Erze; man kann auf diese Weise zum Heizen schlechtere Materialien anwenden und die besten Kohlen zur Reduction reserviren.

Der Ofen besteht aus 4 Haupttheilen einem Gaserzeuger von specieller Construction, einem Reductionsraum, einem Flammofen mit langer Sohle und einem Wiedergewinner der verlorenen Wärme. In den Reductionsraum und den Flammofen können mittelst Röhrenleitungen flüssige Brennstoffe geführt werden. Die Sohle des Flammofens ist stark gegen die Feuerbrücke geneigt und bildet daselbst eine Art Tiegel, in welchem sich das geschmolzene Metall ansammelt.

Das Gemenge von Mineral und Kohle wird in den Reductionsraum gebracht und wenn es genügend reducirt und cämentirt ist, auf die Sohle des Flammofens gebracht, wo die Schmelzung stattfindet. Die Operation ist fast continuirlich.

In einem Zusatze wird eine Disposition beschrieben, welche ermöglicht den Reductionsraum auch von aussen zu erhitzen, und dem reducirten Mineral gewisse Flussmittel zuzusetzen.

Endlich in einem zweiten Zusatze beschreibt der Patentinhaber einen Gasgenerator, in dem das Brennmaterial durch heisse Luft verbrannt wird. Die Luft wird durch die bei dem Processe verlorene Wärme erhitzt.

93672 — 93700. Carbonères, Sohn und Rouf, Saint-Pière, Martinique. „Fabrication von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia und Anwendung derselben in der Agricultur."

Datirt 2. und 12. December 1871.

Man mischt Kalksuperphosphat mit Ammoniumsulfat in concentrirter Lösung, setzt nach einer Stunde Magnesia zu und fährt mit dem Mengen fort, bis man eine sehr dicke Masse erhalten. Das Product kann nach 2 — 3 Tagen angewendet werden.

Man erhält die Magnesia durch Zersetzen von Chlormagnesium und Magnesiumsulfat durch Kalk in besonderen Oefen.

93674 und Zusätze. Fenner und Versmann. „Anthracenbereitung."

Datirt 29. December 1871.

Englisches Patent 1871, No. 3486.

93696. Schapfer und Budenberg. „Raffiniren von Zucker."

Datirt 30. December 1871.

Die Patentinhaber wenden ein Gemenge von schwach gespanntem Wasserdampf und heisser Luft zum Waschen des krystallisirten Zuckers in Centrifugalmaschinen an, und entfernen so sehr rasch die Melasse bei geringerem Verlust von krystallisirtem Zucker. Die beim Verfahren benutzte Disposition ist sehr einfach und kann an den gewöhnlichen Centrifugalmaschinen leicht angebracht werden.

93703. Dumas. „Bereitung von Porzellanfarben in Teigform."

Datirt 25. December 1871.

Die fein geriebenen Farben, wie man sie in der Porzellanmalerei anwendet, werden mit Honig, Gummi, Dragantgummi, Gelatine, Mehlkleister, Fischleim, Albumin etc. und etwas Ochsengalle gemischt und in Teigform in Zinnhülsen oder Blasen eingeschlossen.

93721. Bordone, Avignon (Vaucluse). Extraction des Krappfarbstoffes und anderer Farbstoffe.

Datirt 9. Januar 1872.

Man unterwirft den Krapp oder andere Materialien in passenden Apparaten der trockenen Destillation und erhält so den Farbstoff in Krystallen oder in amorpher Form; man entfernt fremde Stoffe daraus mittelst eines passenden Lösungsmittels.

Die Materialien können in rohem Zustande destillirt werden oder nach Entfernung fremder Stoffe, welche anderweitig Benutzung finden, oder die den erzielten Farbstoff verunreinigen würden.

Dasselbe Verfahren kann auch bei Extracten und nicht völlig erschöpften Rückständen angewendet werden. Ersparniss, Raschheit und Reinheit der Farbstoffe bilden die Vorzüge des neuen Verfahrens.

93724 und Zusätze. Charavel, Marseille. „Retorte zur Destillation mineralischer, vegetabilischer und thierischer Stoffe."

Datirt 6. Januar 1872.

Das Patent beschreibt einen Apparat, der die Ausbeute an flüssigen Producten bei der Destillation von Holz, Steinkohle, Schiefer, Knochen etc. erhöht. Die Retorte besitzt 2 Oeffnungen und 2 Abzugsröhren. Die eine oben, die andere an dem unteren Theile.

93732 und Zusätze. Freydier-Dubreul, Lille. „Bereitung von Phosphaten."

Datirt 18. Januar 1872.

Die neutralen Phosphate werden durch Einwirkung des Chlorids oder Sulfats des entsprechenden Metalls auf Kalksuperphosphat in der Kälte oder durch Erhitzen eines Gemenges von Superphosphat, Kalk, Metallsulfat und Kohle dargestellt.

Die basischen Phosphate erhält man durch Wechselzersetzung zwischen Kalksuperphosphat und Metallsulfid.

93733 und Zusatz. Freydier-Dubreul, Lille. „Zuckergewinnung."

Datirt 18. Januar 1872.

Das Verfahren bezieht sich auf die Gewinnung von Zucker aus Flüssigkeiten, welche Kalium- oder Natriumsalze enthalten. Dieselben werden mit Kalk behandelt und der Zuckerkalk mit schwefelsaurem oder phosphorsaurem Kalium oder Natrium zersetzt. Um nun den Zucker aus der Lösung, welche denselben in Verbindung mit Kali oder Natron enthält, zu gewinnen, verfährt man wie folgt:

1) Man setzt Schwefelbaryum hinzu und erhält so Zuckerbaryt und Schwefelmetall in Lösung, das man leicht in Phosphat verwandeln kann. Oder man zersetzt die alkalische Zuckerlösung mit Baryt und verwandelt das freie Alkali im Carbonat.

2) Man kann auch aus der alkalischen Zuckerlösung letzteren durch Schwefelmagnesium ausfällen, und das Alkali wie oben verwerthen.

Die Verbindungen des Zuckers mit Baryt oder Magnesia liefern nach Zersetzung durch Kohlensäure reinen Zucker.

In einem Zusatze wendet der Erfinder calcinirten Dolomit zur Sättigung der rohen Zuckerflüssigkeit an; der Kalk allein verbindet sich mit dem Zucker, und die Lösung enthält Magnesiumsalze, welche verwerthet werden können. Ferner zersetzt man den Zuckerkalk durch Potasche der Vogesen, statt durch Kaliumsulfat und gewinnt auf diese Weise reinere Potasche als die angewendete, da man die Sulfate daraus entfernt.

93741. Morio und le Gloabec, Quiberon (Dép. du Morbihan). „Ofen mit doppeltem Herd zum Einäschern des Varecs."

Datirt 3. Januar 1872.

Der neue Ofen hat 2 Herde, in dem ersten brennt man Steinkohle und leitet die Verbrennungsgase durch eine Reihe langer und paralleler Canäle nach dem zweiten Herde, wo die Einäscherung des Varecs stattfindet. Die heissen Gase gehen von dort durch eine zweite Reihe von Canälen, die den ersten ganz ähnlich sind, nach einem Schornstein. Die Canäle sind mit dünnen Backsteinen oder anderen porösen Steinen zugedeckt, auf denen die Varec-Massen ausgebreitet und getrocknet werden. Zu gleicher Zeit werden sie von beiden Enden des Ofens nach der Mitte hin geschoben und daselbst in trocknem Zustande angelangt in den Verbrennungsherd geworfen.

93754. Chiffray, Maromme (Dép. de la Seine-Inférieure). „Aufdrucken mehrerer Farben zu gleicher Zeit und auf beiden Seiten des Tuches."

Datirt 12. Januar 1872.

Das Patent beruht fast ausschliesslich auf einem mechanischen Verfahren und giebt die Beschreibung der angewendeten Maschinen.

93777. Tanner. „Verbesserungen bei der Bereitung von Calciumsuperphosphat."

Datirt 5. Januar 1872.

Der Patentinhaber bereitet Kalksuperphosphat durch verschiedene Reactionen:

1) Man erhitzt Kalium- oder Natriumphosphat mit schwefelsaurem Kalk

(2 Aequiv. des letzteren für 1 Aequiv in dem Phosphat enthaltenen Phosphorsäure) in flachen Verdampfungsbottigen auf 138° und entfernt nach der Reaction das gebildete Sulfat durch Auslaugen mit Wasser; man erhält auf diese Weise langsam lösliches Superphosphat.

2) Kalium- oder Natriumphosphat werden mit Kalk oder Calciumcarbonat behandelt; es bildet sich freies Alkali oder Carbonat und langsam lösliches Superphosphat.

3) Frei in Wasser gelöste Phosphorsäure wird mit Calciumsulfat und Chlornatrium oder Kalium gemengt und erhitzt; es entsteht Alkalisulfat und Calciumsuperphosphat.

93790. Crespel und Bocquet, Quesnoy sur Deule (Dép. du Nord) „Dünger- und Potaschebereitung."

Datirt 24. Januar 1872.

Die Destillationsrückstände der gegohrenen Melasse werden bis zu 20—25° B. eingedampft, in besonderen Behältern mit Klärschaum (von der Rohzuckerraffination herrührend) gesättigt, filtrirt und gepresst. Die feste Masse, die auf den Filtern bleibt, bildet einen vorzüglichen Dünger. Die Lösung wird mit Kalk gesättigt, abgegossen und stark eingedampft; sie setzt dabei zuerst Gyps ab und liefert zuletzt sehr reine Potasche.

93810. Rémond und Dutreix, Lavaveix les Mines (Dép. de la Creuse). „Verwendung von Coaksstaub und Kohlenschlamm."

Datirt 26. Januar 1872.

Der Schlamm der Steinkohlenwäschen wird mit Coakspulver in wechselndem Verhältniss vermischt und geformt. Wenn der Schlamm nicht genug agglomerirende Bestandtheile enthält, so setzt man eine gewisse Menge Thon, Theer, Kalk oder Rohstärke zu. Die geformten Stücke werden in Coaksöfen oder Retorten gebrannt.

93815. Banc, Pasteur et Co., Racher (Dép. du Nord). „Glasfabrication."

Datirt 29. Januar 1872.

Man ersetzt bei der Glasfabrication den Kalkstein durch die Kalkabsätze, welche man bei dem Zuckerraffiniren erhält, und erzielt dadurch einen geringeren Kostenpreis, Arbeitslohn, eine leichtere Schmelzbarkeit und bessere Farbe des Glases und eine Ersparniss an Brennmaterial. Für Flaschenglas wendet man an: Rohsand 1100 Kil., Kalkabsätze 1100 Kil., schmelzbaren Sand 600 Kil., Glaubersalz 2te Qual. 350 Kil. Diese Mischung wird in 10—11 Stunden eingeschmolzen. Dieselben Rückstände lassen sich auch mit Vortheil zu Fensterglas anwenden.

93819. Brin. „Talgverarbeitung."

Datirt 11. Januar 1872.

Der Rohtalg wird mittelst Wasserdampf geschmolzen und gleichzeitig ein Luftstrom hindurchgeleitet, sodann filtrirt (mit Hülfe von Luftleere) und in einem zweiten Behälter mit einer geeigneten Mischung geschlagen und darauf in Krystallisationsgefässe abgezogen und nach dem Festwerden mittelst Turbine und hydraulischer Presse von den flüssigen Producten getrennt.

93824. Delidon, Saint-Gilles sur Vie (Dép. de la Vendée). „Copirtinte."

Datirt 24. Januar 1872.

Man kocht 10 Grm. Galläpfel, 100 Grm. Eisenvitriol, 300 Grm. zerkleinertes Campecheholz mit 1½ Liter Wasser und dampft bis auf 1 Liter ein; man giesst

darauf das Ganze in ein anderes Gefäss und setzt 250 Grm. Melasse, 15 Grm. Gummi und 50 Grm. Alkohol, in dem man 5 Grm. einer Essenz gelöst, hinzu. Endlich lässt man absetzen und filtrirt durch ein grobes Filter.

Will man andersfarbige Tinten bereiten, so ersetzt man die Galläpfel durch die betreffende Farbsubstanz.

Diese Tinte trocknet erst nach 20 Minuten; man kann daher copiren ohne zu benetzen und selbst mehrere Copien von demselben Original anfertigen.

---

58. Titelübersicht der in den neuesten chemischen Journalen veröffentlichten Aufsätze (3.—17. Februar).[1])

I. Annalen der Chemie und Pharmacie. (Bd. 166. Heft 1.)

Wislicenus, Joh. 1) Notizen zur Geschichte der Acrylsäure.
2) Ueber die isomeren Milchsäuren.

Clermont, A. Darstellung von trichloressigsaurem Kali aus Chloralhydrat.

Oudemans, A. C. jr. 1) Ueber den Einfluss inactiver Lösungsmittel auf das specifische Drehungsvermögen activer Substanzen.
2) Einfache Methode zur quantitativen Bestimmung eines im käuflichen Chloroform vorkommenden Alkoholgehalts.

Reuesse, I. I. van. Ueber die Zusammensetzung des flüchtigen Oels aus den Früchten von Pastinaca sativa L.

Schiff, Hugo. Ueber die Synthese des Coniins (zweite Abhandlung.).

Debus, Heinrich. Ueber die Einwirkung des Natriumamalgams auf eine alkoholische Lösung von oxalsaurem Aethyl.

Griess, Peter. Ueber die Bildung der Metanitrobenzoësäure beim Nitriren der Benzoësäure.

Berthelot und Bardy. Ueber die Umwandlung von Aethylnaphtalin in Acenaphten.

II. Polytechnisches Journal von Dingler.

(Bd. 207. Heft 2 und 3.)

Belani, W. Die Vertheilung des Kohlenstoffs im Bessemerstahl.

Pichard, P. Ueber die Bestimmung des Mangans in Eisenerzen, im Roheisen und im Stahl auf colorimetrischem Wege.

Houzeau, A. Verfahren zur volumetrischen Bestimmung geringer Mengen von Arsen und Antimon.

Smith, H. A. Ueber arsenhaltige Nebenprodukte der Sodafabrikation.

Sonstadt, E. 1) Verfahren zur Bestimmung des Jods in Kelplaugen, Mineralwässern u. s. w.
2) Verfahren zur fabrikmässigen Darstellung von Jodkalium aus den Kelpmutterlaugen.

Ueber den Arsengehalt der Zimmerluft.

Vivien's Verfahren zur Bestimmung der Alkalinität von Säften der Zuckerfabriken.

Vereinfachung des Scheibler'schen Apparates zur Bestimmung des Raffinationswerthes der Rohzucker.

Possoz, L. Ueber die Anwendung des weinsauren Kupferoxydkalis zur Untersuchung des Zuckers.

Dumas. Untersuchungen über die Alkoholgährung.

Modification des Bunsen'schen Apparates zur Messung der Dichte von Gasen.

Richters, E. Ueber die Fällung kleiner Mengen Phosphorsäure durch molybdänsaures Ammon, nebst einigen Bemerkungen über den gelben Kiesel-Molybdänsäureniederschlag.

Schinz, C. Zur Chemie der Roheisendarstellung.

---

[1]) Das Verzeichniss der Zeitschriften, aus denen die Titel genommen werden sollen, siehe auf dem Umschlag dieses Heftes.

Herrmann, W. D. Ueber die verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Stahl.
Kessler, F. Ueber die Bestimmung des Phosphors im Roheisen, Stahl und Stabeisen.

III. Neues Repertorium für Pharmacie.

Dragendorff, Georg. Die Verfälschung ätherischer Oele mit Terpentinöl u. s. w. und ihre Erkennung durch Weingeist.
Mohr, Fr. Ueber die Destillation der Essigsäure.
Buchner, L. A, Ueber denselben Gegenstand.

IV. Comptes rendus. (Tome 76. No. 1. 2. 3.)

Boussingault. Sur la nitrification de la terre végétale.
Gautier, Arm. Sur quelques combinaisons ou le phosphore paraît exister dans un état allotropique analogue au phosphore rouge.
Houzeau, A. Sur le dosage de l'ammoniaque contenue dans le gaz d'éclairage.
Melsens. Sur l'acide sulfureux et l'acide chlorosulfurique; Combinaison du chlore et de l'hydrogène dans l'obscurité complète.
Berthelot. Sur la statique des dissolutions salines.
Prunier. Sur les carbures polypropyléniques.
Picot. Sur les propriétés antifermentescibles du silicate de soude.
Pisani, F. Analyse de la lanarkite de Leadhills, (Ecosse).
Forquignon, L. et Leclerc, A. De l'emploi du gaz pour l'obtention de hautes températures.
Cahours, A. Sur de nouveaux dérivés du propyle.
Gautier, Arm. Sur quelques combinaisons où le phosphore paraît exister dans un état analogue au phosphore rouge. (2. Note).

V. Annales de Chimie et de Physique (IV. Serie T. 28. Janvier 1873).

Salet, Georges. Sur les spectres des métalloides.
Pierre, Isid. et Puchot, W. Nouvelles études sur l'acide propionique.
Mallard, E. De l'action que la silice et quelques oxydes analoges exercent à une température élevé sur le carbonate de soude.
Sire, Georges. Sur un appareil à niveau constant pour l'essai des matiéres d'argent par la voie humide.
Bourgoin, Wm. L'eau, dans les électrolyses, n'est pas décomposée par le courant électrique.
Boussingault. Recherche et dosage du carbone combiné dans le fer météorique.

VI. Moniteur scientifique. (Fevrier 1873.)

Giffard, H. Production industrielle de l'hydrogène pur
Schlumberger, E. Sur une méthode d'élimination du potassium à l'état d'alun.
Brandt. Sur la préparation de divers chlorates au moyen du chlorate d'aluminium.

Das Bulletin de l'Académie des sciences de Belgique (1873. 1.) enthält keine chemische Arbeit.

Bulletin de la Societé Chimique.

Tom XIX. No. 1. (Jan. 5.)

Yvon, nouveau procédé de dosage de l'urée.
Henrivaux, devitrification du verre.
Schutzenberger, l'éther bromuré, nouvelle cambinaison d'éther et de brome.
Vincent, nouveau mode de production de méthylamine.
Lorin, présence des méthylamines dans l'éther méthylnitrique et dans l'alcool méthylique.
Bertrand, nouveau gisement de leadhillite.

No 2. (Jan. 20.)

Carles. Répartition des alcaloides dans les écorces des quinquinas.
Henrivaux. Verres colorés par insolation.

Franchimont, l'acide heptylique normal.
Horsin-Déon, sucrocarbonates de chaux.

No. 8. (Fev. 5.)

Jungfleisch, transformation réciproque des acides tartrique inactif et racemique Préparation de l'acide tartrique inactif.
Clermont de, réactions de l'acide pyrurique.
Franchimont, l'acide dibenzyldicarbonique.
Prunier, préparation des bromures propylénique et butylénique.

Berichtigung zu No. 2.

Seite	42,	Patent 93259	lies:	Hélouis	statt	Hélonis.
„	44,	Patent 93576	„	Terre-Noire	statt	Ferre-Noire.
„	48,	Zeile 20 v. o.	lies:	Schizomyceten	statt	Schizomycetes.
„	49,	„ 19 „	„	Mucor-Hefe	„	Mucor-Hefe.
„	49,	„ 18 v. u.	„	Mémoire	„	Mémoires.
„	51.	„ 15 v. o.	„	Umschütteln	„	Unschütteln.
„	54,	„ 2 „	„	Monaten	„	Minuten.
„	54,	„ 4 „	„	die Gährung	„	die Lösung.
„	54,	„ 20 „	„	31,9 gr.	„	31 gr.
„	54,	„ 16 v. u.	„	Kohlensäureverlust	„	Kohlensäureverlust.
„	55,	„ 1 v. o.	„	Monate	„	Minuten.
„	56,	„ 2 „	„	1,01	„	0,01.
„	56,	„ 1 v. u.	„	Schizomyceten	„	Schizomycetes.

Nächste Sitzung: Montag, 24. Februar.

Sitzung vom 23. Februar 1873.

Präsident: Hr. Rammelsberg.

Der Präsident macht der Gesellschaft die betrübende Mittheilung, dass ihr Vorstandsmitglied, Hr. Dr. C. Knop einem Schlaganfall in der Nacht vom 17. zum 18. Februar plötzlich erlegen sei. Eine Biographie des früh Verstorbenen sei der Gesellschaft, deren Mitbegründer er war, von Hrn. Prof. Palzow in Aussicht gestellt worden. Die Anwesenden folgen der Aufforderung des Präsidenten, indem sie sich in ehrendem Andenken von ihren Sitzen erheben.

Der Präsident theilt ferner mit, dass das Verzeichniss der Zeitschriften, aus welchen der Vorstand beschlossen habe Titelübersichten zu geben, auf dem Umschlage des vorliegenden Heftes der Berichte unvollständig angegeben worden sei und in einem der nächsten Hefte vervollständigt werden solle.

Gewählt werden:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

H. Troschke,
Rudolf Nietzki,
Gust. Theod. Heyer,
C. H. A. Helms,
Dr. M. Faudel, Neuenburger-Strasse 32,
} Universitäts-Laboratorium;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Max Levinstein, Fabrikdirector zu Leopoldshall,
G. Kramers in Göttingen, Gertrudenthor-Strasse 25,
G. Stimming, Rheinische Actiengesellschaft für Zuckerindustrie in Cöln,
Jul. Dreschfeld, Dr. med. in Manchester, Oxford Road,
Walter Hills in London, 338 Oxford Street,
Walter Spring in Lüttich, Rue Beckmann 32,
Dr. C. Bodewig in Cöln, Elogius-Strasse 10,
Dr. H. Fudakowsky, Docent a. d. Universität in Warschau, Erywanska-Strasse 4,
Louis Purper in Paris, Rue de Turbigo 45.

Für die Bibliothek ist eingegangen:

1) Gmelin-Kraut: Anorganische Chemie. 1. u. 8. Lieferung. Vom Verfasser.
2) Neues Handwörterbuch der Chemie. 9. Lieferung. Von der Verlagsbuchhandlung.
3) *Campani Lavori di Chimica Agraria A° 1872.*
4) Lorscheid: Aristoteles' Einfluss auf die Entwicklung der Chemie.
5) Lorscheid: Lehrbuch der Anorganischen Chemie.
6) Fischer: Leitfaden der Chemie und Mineralogie.
7) *Revue Scientifique* No. 34.

Mittheilungen.

54. Mittheilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.

(Eingegangen am 12. Februar.)

I. Ueber Selensäure und ihre Salze

von Dr. von Gerichten.

Von Hrn. Prof. Dr. Hilger veranlasst, untersuchte ich die Darstellungsmethoden der Selensäure und fand die Methode von Mitscherlich immer noch als die beste, wenn man kleine Abänderungen anbringt, und zwar kann ich folgendes Verfahren, das ich nach allen Richtungen geprüft, und das sich als praktisch bewährt hat, empfehlen: Das Selen, ob rein, ob schwefelhaltig, wird durch Salpetersäure zu seleniger Säure oxydirt. Hierauf Zusatz von Kali und Einleiten von Chlor bis zur vollständigen Oxydation zu Selensäure, Fällen derselben als Barytsalz und Zersetzen des letztern mit wenig Ueberschuss von kohlensaurem Kali in der Kälte. Versuche haben mir bewiesen, dass der selensaure Baryt durch kohlensaures Kali ziemlich vollständig oder vielmehr für diesen Zweck zur Genüge zersetzt wird, obwohl die Umsetzung, wie H. Rose[1]) ganz richtig bemerkt, nicht so vollständig ist, wie sie quantitative Genauigkeit erfordern dürfte. So geben 24,23 Gr. selensaurer Baryt nach dem Behandeln mit kohlensaurem Kali und Wiederausfällen des erstern aus der vorher natürlich mit Salpetersäure neutralisirten Lösung durch Chlorbaryum 23.81 selensauren Baryt; 0,64 Gr. selensauren Baryts gemengt mit 0.78 Gr. schwefelsauren Baryts gaben nach dem nämlichen Verfahren wieder 0,59 Gr. selensauren Baryts. Man sieht, diese Trennungsmethode der Selensäure von Schwefelsäure ist in unserem Falle immer noch dem Zwecke entsprechend. Das so erhaltene selensaure und kohlen-

---

[1]) Fresenius Zeitschrift I, 73.

saure Kali wird zur Neutralisation des letztern mit Salpetersäure behandelt und die Selensäure sodann mit Bleisalz gefällt und das selensaure Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff zersetzt, oder es kann die Methode von v. Hauer[1]) angewendet und auf das selensaure Cadmiumoxyd ausgegangen werden. Jedoch bemerke ich gegen Wohlwill[2]), dass beim längeren Behandeln mit Schwefelwasserstoff das selensaure Bleisalz vollständig zersetzt wird, dagegen das Kupfersalz zwar ebenfalls vollständig zerlegt wird, das resultirende Schwefelkupfer aber nicht ohne Oxydation ausgewaschen werden kann, was H. Topsöe[3]) zuerst gegen die Methode von Wohlwill bemerkt.

Die selensauren Salze sind, wie bekannt, im Allgemeinen mit den schwefelsauren, chromsauren und mangansauren isomorph, und ebenso sollten sie es sein mit den molybdaensauren, wolframsauren, eisensauren etc. entsprechend der allgemeinen Formel $(H_2)\,MRO_4$.

Diesen Isomorphismus der selensauren Salze mit den schwefelsauren nachzuweisen, gab zu einer Zeit, als der Chemiker den genau gekannten Gesetzen des Homöomorphismus mit mehr Recht Achtung zollte, als der heutige Chemiker den unsicheren Andeutungen einer sogenannten Werthigkeit, wohl den ersten Impuls zur genaueren Untersuchung der selensauren Salze, und so hatte denn auch Mitscherlich selber schon in dieser Richtung den beiden späteren Forschern von Hauer und Wohlwill vorgearbeitet.

In neuester Zeit hat H. Topsöe[3]) die selensauren Salze und insbesondere Doppelsalze einer genauen krystallographischen Untersuchung unterworfen, und so war mein Augenmerk denn gerichtet auf die Erforschung der Mischlingssalze der ganzen isomorphen Säurereihe, und zwar wurden zuerst die schwefelselensauren und die selenschwefelsauren Doppelsalze, sowohl der Alaungruppe als der Gruppe mit der allgemeinen Formel $m_2\,RO_4 + MRO_4 + 6H_2O$ dargestellt und genauer untersucht.

So wurden dargestellt und einer genauen chemischen und krystallographischen Analyse unterworfen:

I. Die schwefelselensauren Alaune der Formel

$$\left.\begin{matrix} SO_2 \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \\ SeO_2 \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Al.Cr \\ K.NH_4 \end{matrix} + 12H_2O$$

[1]) Wien. acad. Sitzungsber. 39, 399. J. B. 1860, 85.

[2]) Inauguraldissert. Göttingen 1860. Ann. d. Ch. & Pharm. 114, 169. J. B. 1860. 90, 89.

[3]) Kryst. Kem. Unders. ov. de selens. Salte. Kopenhagen 1870. Inauguraldissert. 5. Tidsskr. for Chem. og Phys. 1870 9, 245.

Dargestellt durch einfaches Mischen der Lösungen der entsprechenden Salze, ergab die Analyse der wasserhellen nach der hexaedrischen Axe verkürzten Octaeder folgendes Resultat:

	Berechnet.	Gefunden.
SO_3	24.09	23.81
SeO_3	12.78	12.95
HO	43.37	43.41
KO	9.45	9.87
Al_2O_3	10.31	9.84

Ebenso wurde ein Salz erhalten, in dem die Schwefelsäure des Kali beim gewöhnlichen Alaun nur theilweise durch Selensäure ersetzt war:

H. Die selenschwefelsauren Alaune der Formel

$$\left.\begin{matrix} SeO_2 \\ SO_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O \\ O \\ O \\ O \end{matrix} \Big\} Al.Cr \; ; \; K.NH_4$$

III. Die schwefelselensauren Doppelsalze der Formel

$$m_2 SeO_4 . MSO + 6 H_2 O.$$

Das schwefelselensaure Nickeloxydul-Kali wurde durch Mischen der betreffenden Lösungen von schwefelsaurem Nickel und selensaurem Kali in prächtig grünen Krystallen des monoklinen Systems dargestellt. Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
SO_3	16.52	16.63
SeO_3	26.30	26.84
HO	22.29	22.26
KO	19.45	20.19
NiO	15.44	14.81

Die krystallographische Untersuchung ergab:

$\infty P : \infty P = (110 : \bar{1}10)\ 106^0\ 32'\ (110 : 1\bar{1}0)\ 73^0\ 28'$
$OP : \infty P = (110 : 001)\ 78^0\ 3'\ (110 : 00\bar{1})\ 101^0\ 57'$
$OP : P\infty = 154^0\ 26 . OP : 2P\infty = 117^0\ 46'$
$a\,c = 75^0\ 7'$. spec. Gew. = 2.34 . sp. Vol. = 103.5.

Das Krystallwasser geht bei 140° vollständig fort, bei 100 bis 110° ist ein Gewichtsverlust von 18 pCt. etwa zu bemerken.

Ferner wurden dargestellt und derselben Untersuchung unterworfen und als isomorph befunden mit den entsprechenden rein selen-

oder rein schwefelsauren Doppelsalzen folgende schwefelselensauren Doppelsalze:

$$K_2 SeO_4 . CoSO_4 + 6 H_2 O$$
$$K_2 SeO_4 . FeSO_4 + 6 H_2 O$$
$$K_2 SeO_4 . ZnSO_4 + 6 H_2 O$$
$$K_2 SeO_4 . MnSO_4 + 6 H_2 O$$
$$K_2 SeO_4 . CdSO_4 + 6 H_2 O$$
$$K_2 SeO_4 . CuSO_4 + 6 H_2 O$$
$$K_2 SeO_4 . HgSO_4 + 6 H_2 O$$

IV Die selenschwefelsauren Doppelsalze der Formel

$$m_2 SO_4 . M SeO_4 + 6 H_2 O.$$

Selenschwefelsaures Kupferoxydkali in schönen hellblauen monoklinen Combinationen.

Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
SeO_3	26.05	25.74
SO_3	16.36	16.79
HO	22.09	22.41
KO	19.26	—
CuO	16.24	—

Die krystallographische Untersuchung ergab:

$$\infty P : \infty P = (110 : \bar{1}10)\ 108^0\ (110 : 1\bar{1}0)\ 72^0$$
$$OP : \infty P = (110 : 001)\ 78^0\ 8'\ (110 : 00\bar{1})\ 100^0\ 52'$$
$$OP : \bar{P}\infty = 153^0\ 30'\ ac = 76^0\ 33'$$

Das selensaure Doppelsalz hat nach H. Topsöe
$ac = 76^0\ 41'$

Ferner wurden alle den oben angeführten schwefelselensauren Doppelsalzen entsprechenden selenschwefelsauren dargestellt und untersucht.

Es ist demnach möglich in allen diesen Salzen die Schwefelsäure Molekül für Molekül zu ersetzen durch Selensäure und die Unmasse von Salzen, die so entstehen könnte, ist isomorph mit ihren Endgliedern, den rein schwefelsauren und rein selensauren Doppelsalzen.

Nähere Angaben über die Doppelverbindungen selensaurer Salze mit tellursauren, wolframsauren, molybdaensauren etc. behalte ich mir für eine spätere Mittheilung vor.

II. Ueber die chemischen Bestandtheile des Reptilieneies

von Prof. Dr. Hilger.

Durch die Studien von Dr. Eimer[1]) über das Schlangenei erhielt ich Material zu meinen chemischen Untersuchungen, und obwohl

[1]) Schultze's Archiv, Bd. 8.

dieselben nicht als abgeschlossen betrachtet werden können bei ungenügendem Material, so scheinen mir doch die bisher erhaltenen Resultate vorläufig der Mittheilung werth, weshalb in Kürze das Wichtigste hier folgen möge.

An den Eiern der Ringelnatter wurden die Beobachtungen vorgenommen und Schaale u. Dottermasse getrennt untersucht.

Die Dottermasse enthielt: einen dem Myosin ähnlichen Eiweisskörper mit demselben Verhalten, welches Hoppe-Seyler über Vitellin angiebt, Lecithin und Zersetzungsprodukte desselben, Cholesterin; in kleinen Mengen, Alkalialbuminat, Eieralbumin, Fett (8—9 pCt.) von Mineralbestandtheilen: Phosphate, Chloride, Sulfate der Alkalien.

Bestandtheile der Schaale: Calciumcarbonat, Calciumphosphate, keine Magnesiaverbindungen, Spuren von Kieselsäure und Eisen, ausserdem Calciumsulfat.

Das Calciumsulfat dürfte hier besonders bemerkenswerth sein, da diese Verbindung, wie es scheint, bei niedern Thierklassen häufiger als Körperbestandtheil auftritt, als bisher bekannt war. So fand ich Calciumsulfat als Bestandtheil der Holothurienhaut; ebenso im Tunikatenmantel *(Pyrosoma ind.)* bei Phallusien, Salpen etc.

Neben den genannten Stoffen zeigte sich als Bestandtheil der Schaale und der Dottermasse ein äusserst resistenter organischer Körper, stickstoffhaltig, frei von Schwefel und Phosphor. In der Schaale besonders reichlich vertreten, gelang es denselben aschenfrei zu isoliren. In getrocknetem Zustande eine gelbliche, hornartige Masse, war dieser Körper in Wasser aufquellbar, in Alkohol, Aether, Essigsäure, verdünnter Salzsäure unlöslich und resistent gegenüber verdünnter und concentrirter Kalilauge, welche letztere auch nach monatelanger Einwirkung nicht die geringste Veränderung hervorrief.

Die Verbrennungen zeigten in 100 Theilen Substanz

Kohlenstoff	54.68
Wasserstoff	7.24
Stickstoff	16.37
Sauerstoff	21.10

Vergleichen wir diese Zahlen mit dem, was bezüglich des sog. Elastins gefunden war, so steht unbedingt diese Substanz dem Elastin am nächsten, nur mit dem Unterschiede, dass die Widerstandsfähigkeit gegen concentrirte Kalilauge bei dem sog. Elastin nicht vorliegt. Bestimmtes hierüber auszusprechen, wage ich vorläufig noch nicht, bevor nicht neues Material gewonnen wurde, um die Untersuchung mit grösseren Mengen fortzusetzen. Jedenfalls werde ich nächstens über die später erhaltenen Resultate genauere Mittheilung machen.

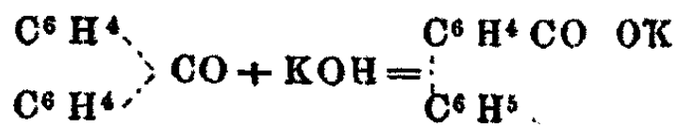
Erlangen, im Februar 1873.

55. Rudolph Fittig: Ueber Phenanthren und Anthracen.

(Eingegangen am 18. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim).

Bei der Fortsetzung meiner Versuche über das Phenanthren habe ich Resultate erhalten, die meine in der vorläufigen Mittheilung (diese Berichte V, 933) ausgesprochene Ansicht über die Constitution dieses Kohlenwasserstoffs vollkommen bestätigen. Ich habe diese in einer ausführlichen Abhandlung der Redaction der Annalen mitgetheilt. Seitdem ist aber eine weitere Mittheilung von Graebe über das Phenanthren in diesen Berichten erschienen, welche mich veranlasst, hier einen Auszug aus meiner Abhandlung mitzutheilen und dadurch meine frühere Notiz zu ergänzen.

Ich habe bereits mitgetheilt, dass das Diphenylenketon beim Zusammentreffen mit geschmolzenem Kalihydrat sich mit einem Molekül KOH verbindet und so das Kaliumsalz einer Monocarbonsäure des Diphenyls, einer Phenylbenzoesäure entsteht



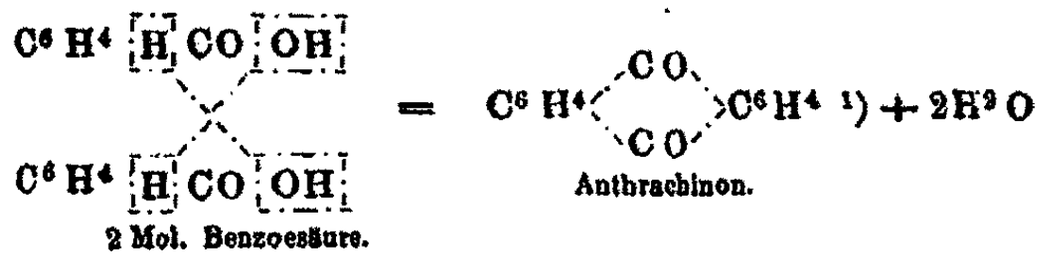
$$\left.\begin{matrix}C^6H^4\\C^6H^4\end{matrix}\right\rangle CO + KOH = \begin{matrix}C^6H^4CO\ OK\\C^6H^5\end{matrix}$$

Dieses Kaliumsalz, die freie Säure und andere Salze lassen sich ausserordentlich leicht rein erhalten. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 110—111°

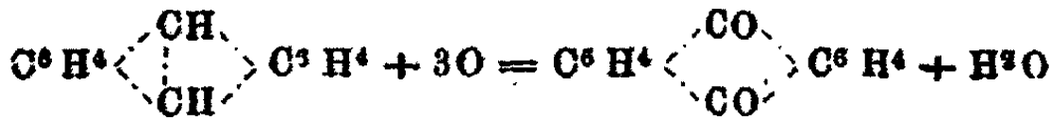
Wird das Calciumsalz dieser Säure, mit Kalkhydrat innig gemengt, erhitzt, so entsteht als Hauptprodukt wieder Diphenylenketon, daneben aber Diphenyl, welches beim Krystallisiren in den letzten Mutterlaugen bleibt Ich habe dasselbe in ganz reinem Zustande daraus abgeschieden und mich überzeugt, dass es unzweifelhaft Diphenyl ist. Die Quantität, in welcher dasselbe bei dem beschriebenen Versuch auftritt, ist aber eine auffallend geringe, sie beträgt kaum $\frac{1}{10}$ von der des gleichzeitig gebildeten Diphenylenketons.

Auf den ersten Blick erscheint diese Zersetzung der Phenylbenzoesäure überraschend und ganz ohne Analogie zu sein, aber sie ist leicht verständlich, wenn man an die neueren Versuche von Kekulé und die etwas älteren von Jaffé und Barth und Senhofer denkt. Diese Versuche zeigen, dass die Benzoësäure und ihre Hydroxylderivate mit grosser Leichtigkeit unter Abspaltung von Wasser in Anthrachinon resp Hydroxyl-Anthrachinon übergehen. Sie werfen ein ganz neues Licht auf die Constitution des Anthrachinons und machen die Annahme, dass in demselben und den Chinonen überhaupt zwei unter sich verbundene Sauerstoffatome enthalten seien, im höchsten Grade unwahrscheinlich. Diese Bildung von Anthrachinon erfolgt augenscheinlich so, dass die im Carboxyl enthaltene Hydroxylgruppe von je einem Molekül Benzoësäure (oder Oxybenzoësäure) mit einem

Wasserstoffatom der Phenylgruppe eines zweiten Moleküls als Wasser austritt und wechselseitige Bindung der beiden Reste stattfindet



Bei der Bildung des Anthrachinons aus dem Anthracen wird durch den Eintritt der beiden Sauerstoffatome an die Stelle von 2 Wasserstoffatomen die Verbindung der beiden mittleren Kohlenstoffatome gesprengt



Wenn noch irgend ein Zweifel obwalten kann, ob dies die wirkliche Constitution des Anthrachinons ist, so wird dieser beseitigt durch die Beobachtung von Graebe und Liebermann, dass aus Anthrachinon beim Schmelzen mit Kalihydrat wieder Benzoësäure entsteht. Das ist genau die umgekehrte Reaction von der, die bei der Bildung des Anthrachinons aus der Benzoësäure stattfindet.

Das Anthrachinon verhält sich demnach nicht allein, wie Graebe meint, wie ein Doppelaceton, sondern es ist ein solches. Graebe's eigene Versuche führen ihn zu dieser Formel, aber er weigert sich, sie als richtig anzuerkennen; weil augenscheinlich das Dogma von der Verkuppelung der Sauerstoffatome in den Chinonen seinen sonst so klaren Blick trübt, nimmt er zu einer molekularen Umlagerung seine Zuflucht. Für mich hat diese Bindung der beiden Sauerstoffatome unter sich von jeher viel Unwahrscheinliches gehabt, und ich glaube, dass das Anthrachinon, über dessen Constitution jetzt kaum noch ein Zweifel herrschen kann, auf das Deutlichste zeigt, dass bei der Chinonbildung durch den Eintritt von zwei Sauerstoffatomen an die Stelle von zwei Wasserstoffatomen eine zum Zusammenhalt des Moleküls überflüssige Bindung zweier Kohlenstoffatome aufgehoben wird. Alle über das Verhalten der Chinone bekannten Thatsachen lassen sich mit dieser Annahme eben so gut, ja zum Theil viel besser im Einklang bringen, als mit Graebe's Hypothese.

Die Bildung des Diphenylenketons aus der Phenylbenzoësäure ist vollkommen analog der Bildung des Anthrachinons aus der Benzoë-

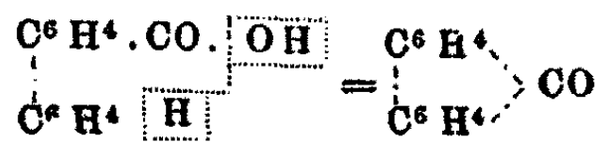
---

1) Vergl. hierzu diese Berichte VI, S. 137. W.

säure. Es findet nur der Unterschied statt, dass bei der Bildung des Anthrachinons zu der Reaction zwei Moleküle Benzoësäure erforderlich sind, während bei der Phenylbenzoësäure $C^6H^4.CO.OH$, die

$$C^6H^5$$

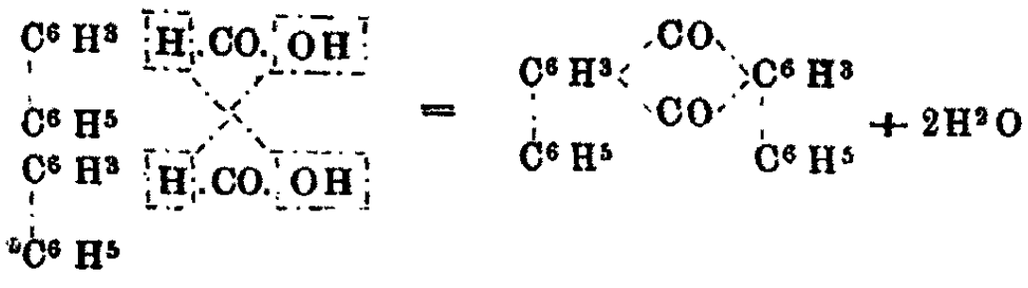
in ihrem Molekül schon das zweite Atom C^6H^5 enthält, dieselbe Reaction innerhalb eines Moleküls verlaufen kann.



Darin ist offenbar der Grund zu suchen, dass diese Reaction, welche beim Erhitzen von benzoësaurem Kalk als eine untergeordnete stattfindet, bei der Phenylbenzoësäure zur Hauptreaction wird.

Gegen schmelzendes Kalihydrat verhält sich das Diphenylenketon genau so, wie das Anthrachinon. Die Kette wird wieder gesprengt, und wie das Anthrachinon Benzoësäure liefert, so liefert das Diphenylenketon Phenylenbenzoësäure.

Die Analogie der Reaction würde noch deutlicher hervortreten, wenn man das Molekulargewicht des Diphenylenketons verdoppelte. Man hat dann die der Anthrachinonbildung in jeder Hinsicht entsprechende Zersetzung



Das Diphenylenketon wäre dann als ein zweifach phenylirtes Anthrachinon aufzufassen, aber gegen diese Verdoppelung der Formel sprechen die physikalischen Eigenschaften der Verbindung.

Das genaue Studium des Diphenylenketons, mit dem ich augenblicklich beschäftigt bin, wird, wie ich nicht bezweifle, die sehr nahe Beziehung, in welcher diese merkwürdige Verbindung zu den Chinonen steht, klar hervortreten lassen.

Tübingen, 15. Februar 1873.

56. H. Hübner und O. Brenken: Untersuchung über Phenole.

(Eingegangen am 20. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Es ist schon früher von dem einen von uns gemeinsam mit Heinzerling (Zeitschrift f. Chem. 1871, 709) aufmerksam gemacht worden auf die Bedeutung der Vergleichung von Phenolabkömmlingen, die man einerseits aus Phenol, andrerseits aus Brom-, Chlor- oder Jodnitrobenzoesäure (Brom-, Chlor-, Jodsalicylsäure) darstellen kann.

Wir geben hier einige Thatsachen mehr über diesen Gegenstand, hauptsächlich um über ein krystallisirtes Monobromphenol zu berichten, das leicht in grosser Menge aus Phenol und Brom wahrscheinlich neben einem zweiten Bromphenol zu erhalten ist.

Eingehende Betrachtungen sparen wir für eine ausführliche Mittheilung auf.

I. Darstellung des Monobromphenols C_6H_4BrOH aus β-Bromsalicylsäure durch trockene Destillation.

Zur Bereitung des Monobromphenols wurde von der durch Einwirkung von Brom auf Salicylsäure erhaltenen Bromsalicylsäure

$$C_6H_3BrOHCOOH$$

ausgegangen. Sie wurde mit gebranntem Kalk der trocknen Destillation unterworfen, wobei ein schweres, tief violett gefärbtes Oel überging, welches in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich ist. Als dies Oel destillirt wurde, ging die Hauptmenge gegen 235° über; dieser Theil konnte leicht durch Abkühlung in eine Krystallmasse übergeführt werden, die, soweit wir bisher gefunden haben, dem später ausgeführten Monobromphenol vollständig gleich ist.

Da aus dieser Verbindung keine Salze dargestellt werden konnten, so wurde sie zunächst in die Mononitroverbindung übergeführt, was auf folgende Weise geschah.

1 Vol. Monobromphenol wurde mit 10 Vol. Eisessig verdünnt und diese Mischung in eine für Mononitromonobromphenol berechnete Menge ebenfalls mit 10 Vol. Eisessig verdünnter rauchender Salpetersäure unter steter Abkühlung eingetragen. Nach kurzer Einwirkung wurde die ganze Masse in Wasser gegossen, aus welchem sich das Monobrommononitrophenol als schöne gelbe krystallinische Masse abschied. Diese krystallinische Masse musste, um die Säure ganz rein zu erhalten, erst in das Ba-Salz übergeführt und aus diesem durch HCl abgeschieden werden.

Aus Alkohol krystallisirt die Säure in langen schwefelgelben stark glänzenden Nadeln, sie schmilzt bei 87—88° C. und löst sich wenig in kaltem Alkohol und Wasser, dagegen leichter in kochendem Alkohol und Wasser, auch in Aether und Chloroform. Mit Wasserdämpfen ist sie etwas flüchtig und schmilzt auch unter Wasser.

Salze:

1. Baryum-Salz $(C_6 H_3 Br NO_2 O)_2 Ba$.

Es ist wasserfrei und bildet schöne rothe kleine Nadeln, die einen prachtvollen goldgrünen Glanz zeigen. Aus sehr verdünnter alkoholischer Lösung krystallisirt es beim langsamen Verdunsten in schönen grossen blutrothen rhombischen Tafeln. In Alkohol und Wasser ist es schwer löslich.

2. Kaliumsalz. $C_6 H_3 Br NO_2 OK + 2 H_2 O$.

Es krystallisirt in blutrothen durchsichtigen zugespitzten Nadeln, die einen goldgrünen Schimmer zeigen. In Wasser, Alkohol und Aether ist es leicht löslich [1]). Ueber Schwefelsäure beginnt es zu verwittern.

3. Natriumsalz. $C_6 H_3 Br NO_2 O Na$.

Es krystallisirt in schönen tiefrothen kleinen Nadeln mit goldgrünem Schimmer, die aber wegen ihrer allzu grossen Löslichkeit nur mit Mühe rein zu erhalten sind.

Dieses Monobrommononitrophenol ist mit dem von Brunck aus Nitrophenol und Brom dargestellten Monobromnitrophenol, welches bei 88° C schmilzt, wohl identisch.

II. Darstellung des Monobromphenols aus krystallisirtem Phenol und Brom.

Der Zweck dieser Darstellung war, zu untersuchen, ob sich bei der Bromirung des Phenols das eben beschriebene Monobromphenol bildet, und ob sich unter diesen Umständen, wie beim Chloriren des Phenols nach Faust u. Müller [2]), zwei isomere Monobromphenole bilden.

100 Gr. krystallisirtes Phenol wurden in 300 Gr. Eisessig gelöst: in diese Lösung wurde eine mit 200 Gr. Eisessig verdünnte, für Monobromphenol berechnete Menge tropfenweise unter starker Abkühlung eingetragen und die entstandene Masse in Wasser eingegossen, wobei sich ein tief violett gefärbtes schweres Oel abschied, von welchem etwa unangegriffenes Phenol durch Destillation entfernt wurde.

Das so erhaltene Monobromphenol wurde statt in das Nitrophenol zufällig in das Dinitromonobromphenol $C_6 H_2 Br (NO_2)_2 OH$ übergeführt und zwar auf die beim Mononitrobromphenol angegebene Weise, nur mit dem Unterschiede, dass die für Dinitrobromphenol berechnete Menge Salpetersäure angewendet und einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt wurde.

Die essigsaure Lösung wurde in Wasser gegossen, worauf sich eine braune harzartige, stechend riechende Masse abschied, welche in

---

[1]) Da bei Darstellung dieses Salzes die rohe Säure verwendet wurde, so zeigte es sich durch wenige lange strohgelbe Nadeln verunreinigt.

[2]) Diese Berichte V, 777.

siedendem Wasser gelöst und dann mit kohlensaurem Kali gekocht wurde. — Das so entstandene Kaliumsalz wurde durch Umkrystallisiren gereinigt, und aus demselben die freie Säure durch HCl abgeschieden.

Die Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, etwas leichter löslich in kaltem Alkohol, dagegen sehr leicht in siedendem Alkohol. Aus Alkohol krystallisirt sie in langen haarfeinen blassgelben Nadeln, die bei 115° C. schmelzen. — Mit Wasserdämpfen ist die freie Säure etwas flüchtig.

Salze:

1. Kalium-Salz. $C_6 H_2 Br (NO_2)_2 OK + 1^1/_2 H_2 O$.

Es krystallisirt in schönen dunkelgelben seidenglänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser und Alkohol sehr wenig, in kochendem Wasser und Alkohol leicht löslich sind, und an der Luft $^1/_2$ Mol. Krystallwasser verlieren.

2. Baryum-Salz. $(C_6 H_2 Br (NO_2)_2 O)_2 Ba + 3^1/_2 H_2 O$.

Es krystallisirt in schönen schwefelgelben Nadeln, die nach längerem Stehen unter der Flüssigkeit in schöne, dunkelgelbe klare rhombische Prismen mit $3^1/_2$ At. $H^2 O$ übergehen. An der Luft verwittern sie und zerfallen in ein orangegelbes Pulver. — In anhydritischem Zustande (durch Erhitzen auf 150° C. erhalten) ist das Salz ein amorphes blutrothes Pulver, welches sich unter Wasseraufnahme sofort gelb färbt. — In kaltem Wasser und Alkohol ist es schwer, in heissem aber leicht löslich.

3. Calcium-Salz. $(C_6 H_2 Br (NO_2)_2 O)_2 Ca + 12 H_2 O$.

Es bildet kleine seidenglänzende gelbe Nadeln, die an der Luft und über Schwefelsäure verwittern und sich allmählich roth färben. In kaltem Wasser und Alkohol sind sie schwer, in heissem dagegen leicht löslich.

Diese Säure ist wohl mit der von Armstrong aus bibromsulfophenolsaurem Kalium durch Behandlung mit Salpetersäure und der von Laurent durch Auflösen von Dinitrophenol in erwärmtem Brom erhaltenen Säure (welche bei 117° schmelzen) identisch.

Körner fand bei der Bromirung und nachherigen Nitrirung des Phenols ein Dinitrophenol, welches bei 78° schmilzt, wogegen hier bei derselben Darstellungsweise ein Dinitrophenol entstand, welches bei 115° schmilzt, woraus man schliessen könnte, dass der Unterschied zwischen Körner's Säure und der vorliegenden darauf beruht, dass bei der Bromirung des Phenols, wie bei der Chlorirung nach Faust u. Müller sich zwei isomere Monobromphenole bilden, von denen zufällig Körner das eine, wir das andere rein erhalten haben. Um dieses noch genauer festzustellen, wurde eine neue Menge Bromphenol auf früher angegebene Weise dargestellt, nur mit dem Unterschiede, dass die essigsaure Lösung zur Abscheidung des Bromphenols

nicht in Wasser gegossen, sondern zur Entfernung der Bromwasserstoffsäure ein starker Kohlensäure-Strom durchgeleitet wurde. Schon hierbei schieden sich kleine weisse Krystalle aus der Lösung ab. Aber erst durch Anwendung einer sehr starken Kältemischung gelang es, eine sehr grosse Menge dieser Krystalle zu gewinnen; und zwar zeigte es sich, dass nach Ausscheidung der erwähnten Krystalle die Mutterlauge bei fernerer Anwendung einer Kältemischung nicht krystallisirte; trotzdem in der Mutterlauge noch (flüssiges) Bromphenol enthalten war.

Die mit noch etwas Essigsäure und Bromwasserstoff verunreinigten Krystalle wurden abgepresst, bis sie vollständig trocken und von Essigsäure möglichst befreit waren. Der Bromwasserstoff wurde durch wiederholtes vorsichtiges Schmelzen entfernt, dann wurde die ganze Masse destillirt, wobei das bei 235—236° C. Uebergehende gesondert aufgefangen wurde. Nach dem Erkalten erstarrte das ganze Destillat zu einer schönen, schwach röthlich gefärbten atlasglänzenden Masse, die aus Chloroform wiederholt umkrystallisirt wurde.

Das Monobromphenol krystallisirt in farblosen, zollgrossen, dem Alaun ähnlicher Krystallen, die bei langem Liegen an der Luft sich schwach röthlich färben. Ueber Schwefelsäure verändern sie sich nicht und scheinen auch sehr wenig zu verdunsten. In viel kaltem Wasser sind sie löslich, leichter löslich in weissem Wasser. In Eisessig, Alkohol und Chloroform sind sie ebenfalls leicht löslich und können aus der essigsauren Lösung durch Wasser nicht wieder ausgefällt werden. Aus Chloroform krystallisirt werden schöne grosse Krystalle erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 63—64° C., sie sieden bei 235—236°, ohne sich zu zersetzen.

Die Analyse ergab Folgendes:

	Berechnet.		Gefunden.
C_6 =	72	41.61	41.76
H_5 =	5	2.89	3.52
Br =	80	46.25	46.37
O =	16	9.25	—
		100.00	

Es ist also aus vorliegender Untersuchung mit ziemlicher Gewissheit der Schluss zu ziehen, dass bei der Bromirung des Phenols zwei isomere Monobromphenole entstehen (ein flüssiges und ein krystallisirtes, entsprechend den beiden isomeren Monochlorphenolen). Indessen völlige Gewissheit darüber wird erst eine noch nicht beendete Untersuchung über das Verhalten der Nitroverbindungen dieser beiden Bromphenole geben.

III. Darstellung der Chlorsalicylsäure $C_6 H_3 Cl OH COOH$ durch Einwirkung von Chlor auf Salicylsäure.

Es wurden 40 Gr. Salicylsäure mit sehr viel Schwefelkohlenstoff vermischt. In dieses Gemisch wurde (aus einer berechneten Menge Braunstein) getrocknetes Chlor unter starker Abkühlung und Umschütteln eingeleitet. Der Schwefelkohlenstoff wurde durch Verdampfen auf dem Wasserbade entfernt, und die zurückbleibende weisse Masse in sehr viel siedendem Wasser gelöst, aus welcher Lösung sich kleine weisse Nadeln von Chlorsalicylsäure abschieden, die bei dreimaligem Umkrystallisiren einen unveränderlichen Schmelzpunkt von 172.5° C. zeigten.

Die aus dem Baryum-Salz abgeschiedene freie Säure zeigte denselben Schmelzpunkt. Die kaum bekannte Säure bildet folgende Salze:

1. Baryum-Salz. $(C_6 H_3 Cl OH COO)_2 Ba + 3 H_2 O$.

Es ist in heissem und kaltem Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol, und lässt sich in kleinen Nadeln erhalten, die einen prachtvollen Perlmutterglanz zeigen. Es ändert sich an der Luft nicht; beim Erhitzen auf 130° C. verliert es sein Krystallwasser vollständig, färbt sich aber schon bei 150° C. braun, und bei 180° tritt unter starkem Erglühen Verkohlung ein.

2. Blei-Salz. $(C_6 H_3 Cl OH COO)_2 Pb$.

Es ist wasserfrei, ein schweres weisses krystallinisches Pulver, welches in kaltem Wasser fast ganz unlöslich ist, dagegen von vielem heissem gelöst wird.

3. Kupfer-Salz. $(C_6 H_3 Cl OH COO)_2 Cu$.

Es bildet einen graugrünen nicht krystallinischen Niederschlag, der sich beim Kochen braungrün färbt und in Wasser nicht ganz unlöslich ist.

4. Silber-Salz. $C_6 H_3 Cl OH COO Ag$.

In frisch gefälltem Zustande ist es ein weisser Niederschlag, der sich am Lichte schwarz färbt. In kaltem Wasser ist das Salz vollständig unlöslich, in sehr viel heissem dagegen löslich. Es ist wasserfrei.

Diese Chlorsalicylsäure ist mit der von Hübner u. Weiss dargestellten (Orthooxymetachlorbenzoësäure) identisch [1]). Da sie aus Chlor und Salicylsäure in reichlicher Menge erhalten werden kann, so bietet sie zu weiteren Untersuchungen einen geeigneten Ausgangspunkt.

---

[1]) Vergl. die folgende Mittheilung.

57. H. Hübner und G. Weiss: Ueberführung der Benzoesäure in Metachlororthoxybenzoesäure.

(Eingegangen am 20. Febr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Um Chlorbenzoesäure reichlicher und schneller rein zu erhalten, als es nach den bekannten Vorschriften gelingt, wurde in folgender Art verfahren.

Zunächst wurde Chlor in kochende Benzoesäure geleitet; es entstand Chlorbenzoyl, das freilich nur durch den Geruch nachgewiesen wurde und wenig Monochlorbenzoesäure neben anderen gechlorten Säuren.

Sehr reinlich und rein entstand dagegen die Monochlorbenzoesäure als 7 Gr. Benzoesäure und 4 Gr. mit Salzsäure gewaschner Braunstein und 40 Gr. rauchende Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzt wurden. In den Röhren bildet sich wenig Druck, und nach zwei bis dreimaliger Krystallisation ist die Metachlorbenzoesäure rein.

Ihr Bariumsalz $(C_6 H_3 . Cl . H . COO)_2 Ba$ bildet lange Nadeln.

Metachlororthonitrobenzoesäure $C_6H_3.Cl.NO_2.COOH$. Durch Erhitzen der Chlorbenzoesäure mit rauchender Salpetersäure entstand die bei 136° schmelzende Nitrosäure, eine zweite Nitrosäure konnte nicht beobachtet werden.

Metachlororthoamidobenzoesäure $C_6H_3.Cl.NH_2.COOH$. Die Nitrosäure gab bei Behandlung mit Zinn und Salzsäure die in langen, farblosen, sehr schwer löslichen Nadeln krystallisirende, bei 148° schmelzende Amidosäure.

Metachlororthooxybenzoesäure $C_6 H_3 . Cl . OH . COOH$. Diese Säure entsteht, wenn die Amidosäure in Wasser von 50° vertheilt, kürze Zeit mit Salpetrigsäure behandelt wird.

Die auf dem Wasserbad eingedunstete Lösung der Oxysäure wurde, um eine nicht unbedeutende Menge brauner Verbindungen zu entfernen, mit kohlensaurem Barium gekocht. Die aus dem Bariumsalz abgeschiedene Säure schmolz bei 170—171°; Eisenchlorid färbt ihre Lösung blauroth. Diese Säure ist der aus Chlor und Salicylsäure gebildeten gleich.

Das Bariumsalz bildet in Wasser und Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln.

Das Bleisalz $(C_6 H_3 . Cl . OH . COO)_2 Pb$ ist ein weisses, krystallinisches Pulver.

Göttingen, den 18. Februar 1873.

58. S. M. Losanitch: Ueber die Einwirkung der Benzoësäure auf das Phenylsenföl.

(Eingegangen am 23. Februar; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Hr. Prof. Hofmann liess die Essigsäure auf das Phenylsenföl einwirken, und auf diese Weise bekam er ein phenylirtes Diacetamid [1])

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CS \end{matrix}\right\} N. + 2C_2H_3O.OH = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_2H_3O)_2 \end{matrix}\right\} N + CO_2 + H_2S.$$

In ähnlicher Weise liess ich die Benzoësäure auf das Phenylsenföl einwirken, um zu sehen, ob sich die aromatischen Säuren, ähnlich wie die Fettsäuren, gegen das Phenylsenfoel verhalten, d. h. ob sich dabei ein Phenyldibenzoylamid bilden kann.

1 Mol. Phenylsenföl und 2 Mol. Benzoësäure habe ich in einem zugeschmolzenen Rohre bei 130—150° drei Stunden zusammen erhitzt. Nachdem das Rohr erkaltet war, erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einer Krystallmasse, und beim Oeffnen der Röhre entwickelte sich unter starkem Druck ein Strom von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Die weisse, blättrig-krystallinische Masse wurde aus Alkohol zweimal umkrystallisirt; die gereinigten Krystalle schmelzen bei 155°. Die Analyse entsprach der Formel

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_6H_5.CO)_2 \end{matrix}\right\} N.$$

Die folgende Gleichung stellt daher die Reaction dar:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ CS \end{matrix}\right\} N + 2C_6H_5.CO.OH = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_6H_5.CO)_2 \end{matrix}\right\} N + CO_2 + H_2S.$$

Ich habe versucht auch Phenylsenföl und Salicylsäure auf einander einwirken zu lassen. Die nöthige Menge dieser Substanzen habe ich im zugeschmolzenen Rohr bis auf 200° erhitzt. Aber die Wirkung findet bei dieser Temperatur noch nicht statt.

Chemisches Laboratorium an der Hochschule zu Belgrad.

---

59. P. Weselsky: Ueber einige Jodsubstitutionsprodukte.

(Eingegangen am 26. Februar.)

Das 8. Heft des vorigen Jahrganges dieser Berichte enthält eine vorläufige Anzeige von Hlasiwetz und mir, über die Jodirungsprodukte der isomeren Säuren $C_7H_6O_3$, welche wir nach der von uns be-

[1]) Hofmann, diese Berichte III, S. 771.

schriebenen Methode (mit Quecksilberoxyd und Jod) darzustellen begonnen hatten.

Später übergab mir Professor Hlasiwetz die Fortsetzung dieser Untersuchung, die ich auf möglichst viele Verbindungen auszudehnen beabsichtigte.

Da ich indess aus den Referaten von R. Gerstl aus London diese Ber. V, S. 1062 u. VI, S. 76 ersehe, dass Stenhouse und Armstrong nach dieser Methode bereits einige Verbindungen erhielten, welche auch ich schon dargestellt habe, so will ich noch einmal, um spätere Reclamationen zu vermeiden, kurz anführen, welche Jodprodukte von mir bereits dargestellt und analysirt worden sind.

Monojodoxybenzoësäure,
Dijodoxybenzoësäure,
Monojodparaoxybenzoësäure,
Dijodparaoxybenzoësäure,
Tetrajodparaoxybenzoësäure,
Monojodsalicylsäure,
Dijodsalicylsäure.

(Nicht zu erhalten waren Tri- und Tetrajodoxybenzoësäure, Trijodparaoxybenzoësäure, Tri- und Tetrajodsalicylsäure.)

Mononitromonojodoxybenzoësäure,
Mononitromonojodparaoxybenzoësäure,
Mononitromonojodsalicylsäure.

(Dazu eine Reihe Salze dieser Säuren).

Mononitromonojodphenole (und Salze),
Dinitromonojodphenol (und Salze),
Monojodresorcin,
Dijodresorcin,
Mononitrodijodresorcin,
Monojodthymol,
Jodanethol.

Die ausführliche Beschreibung dieser und mehrerer anderer Produkte, deren Untersuchung mich noch beschäftigt, werde ich in nächster Zeit veröffentlichen.

Wien, Februar 1873.

Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

60. W. Staedel: Ueber Bildung und Zersetzung der Ketone.

(Eingegangen am 26. Februar.)

In einer früheren Mittheilung[1]) habe ich die Zersetzung der Benzophenonparadisulfosäure beim Schmelzen mit Kalihydrat erwähnt. Diese Zersetzung lässt sich leicht so bewerkstelligen, dass man nahezu theoretische Ausbeute an Paraoxybenzoësäure und Phenol erhält. Mir schien diese Reaction der Spaltung eines ketonartigen Körpers von Interesse, und ich habe sie in der letzten Zeit auf mehrere andere Körper angewendet. Zunächst fand ich, dass Benzophenon beim Schmelzen mit Kalihydrat leicht und vollständig in benzoësaures Kali und Benzol zerlegt werden kann. Die Menge der erhaltenen Benzoësäure ist fast die theoretische; eine Zersetzung in Benzol und Kohlensäure tritt nicht ein, wenn die Temperatur während des Schmelzens niedrig gehalten wird.

Ein weiterer Versuch, den ich mit Rücksicht auf die Spaltung der Ketone machte, zeigte, dass beim Erhitzen von Anthrachinon mit Kalihydrat und soviel Wasser, dass die Masse auch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt, eine Säure entsteht, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit im Wasser, so wie durch ihren höheren Schmelzpunkt als von der Benzoësäure verschieden erwies.

Die durch Kekulé[2]) zuerst bekannt gewordene Bildung des Anthrachinons bei der trocknen Destillation des benzoësauren Kalks, welche auch mich bereits geraume Zeit vor der Kekulé'schen Publikation zur Gewinnung einiger Gramme ganz reinen, in farblosen Nadeln krystallisirenden, bei 275° schmelzenden Anthrachinons geführt hat, wirft auf die Constitution dieses Körpers ein helles Licht. Es scheint nach der beobachteten Bildung die Formel, auf welche Graebe in seiner neuesten Mittheilung[3]) kommt, mit Nothwendigkeit zu folgen.

Der Versuch, das Anthrachinon durch Schmelzen mit Kalihydrat in eine der Benzoylbenzoësäure Zincke's isomere Säure oder in diese selbst überzuführen, konnte darüber vollständige Klarheit schaffen. Ich hoffe demnächst darüber Mittheilung machen zu können, ob die von mir bei der Zersetzung des Anthrachinons beobachtete Säure wirklich Benzoylbenzoësäure, oder eine isomere derselben ist, oder nicht.

Die theoretischen Folgerungen, welche aus der beobachteten Bildung des Anthrachinons sich ergeben, sind sehr naheliegend. Sie ent-

---

[1]) Zeitschr. Chemie 1872, 553.
[2]) Diese Berichte V, 908.
[3]) Diese Berichte VI, 66.

wickeln uns ein Bild von dem wahren Vorgang der Ketonbildung und zeigen uns, dass der Process als in zwei Phasen verlaufend gedacht werden muss.

Erhitzt man ein organisch-saures Kalksalz, so tritt aus einem Molekül O ca[1]) in Verbindung mit H eines zweiten Moleküls aus, und die entstandenen Reste verbinden sich, z. B.

$$\begin{matrix} C_6H_4 . \boxed{H} \boxed{COO\,ca} \\ C_6H_5 . CO \boxed{O\,ca} \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_4 . COO\,ca \\ C_6H_5 . CO \end{matrix} + HO\,ca;$$

durch Wechselzersetzung des entstandenen Kalksalzes mit dem gebildeten Kalkhydrat entsteht in der zweiten Phase des Processes das Keton und kohlensaurer Kalk, nämlich:

$$\begin{matrix} C_6H_4 . COO\,ca \\ C_6H_5 . CO \end{matrix} + HO\,ca = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 . CO \end{matrix} + CO_3\,Ca.$$

Wie jedoch die Entstehung des Anthrachinons zeigt, kann auch die die erste Phase des Processes bezeichnende Zersetzung sich wiederholen, so dass auch das andere O ca in Verbindung mit H des Kohlenwasserstoffs austritt.

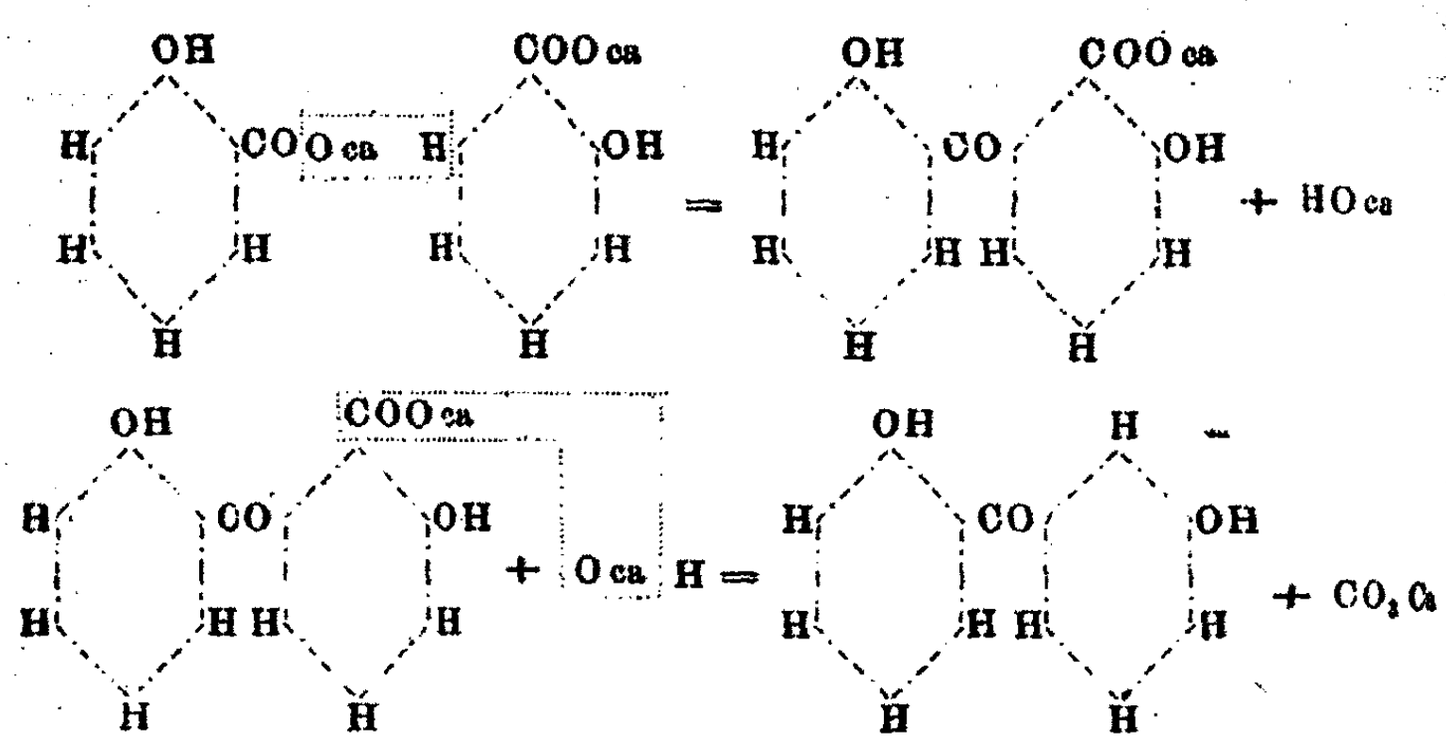
$$\begin{matrix} & \boxed{H \qquad caO} \; CO \\ C_6H_4 & + \\ & CO \; \boxed{O\,ca \qquad H} \end{matrix} \quad C_6H_4 = C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ \\ CO \end{matrix} C_6H_4$$

Eine ähnliche Betrachtung lässt sich auch auf die Bildung der Aldehyde bei der Destillation organisch-saurer Kalksalze mit ameisensaurem Kalk anwenden.

Die Theorie deutet nun auch den Weg an, diese Ansicht experimentell zu prüfen; ist nämlich die Ansicht richtig, so muss das Keton einer substituirten Benzoësäure unsymmetrisch construirt sein, falls, wie zu vermuthen, das dem COO ca zunächst stehende H-Atom durch O ca herausgenommen wird. Das Keton, welches durch trockne Destillation des salicylsauren Kalks entstehen kann, wird gemäss obiger Ansicht sich in folgender Weise bilden:

---

[1]) Nach Kekulé. Neues Handwörterb. I. 88.



Eine Prüfung dieses Ketons auf seine Structur ist durch die Reaction der Ketone mit Kalihydrat ermöglicht; dasselbe müsste beim Schmelzen mit Kalihydrat neben Phenol wohl ein Gemenge von oxybenzoesaurem und salicylsaurem Kali geben.

Ich bin damit beschäftigt, zunächst ein Dioxybenzophenon durch Dinitrobenzophenon und Diamidobenzophenon darzustellen, dieses mit Kalihydrat zu schmelzen, um die Stellung der Hydroxylgruppen kennen zu lernen und aus der so gewonnenen Säure das Keton zu bilden. Eine Vergleichung des Dioxybenzophenons mit diesem Keton wird Identität oder Verschiedenheit erkennen lassen, womit die Frage, um die es sich handelt, entschieden wird.

Die Resultate, die ich auf dem Wege der Darstellung des Dioxybenzophenons erhalten habe, sind noch vereinzelt. Das Dinitrobenzophenon krystallisirt in farblosen Blättchen, die bei 120° schmelzen (Doer[1]) erhielt es in Nadeln, die bei 129.5 schmolzen).

Durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure erhält man hieraus eine in gelblichen Nadeln krystallisirende Base (wahrscheinlich Laurent und Chancel's Flavin), deren salzsaures Salz in dicken hellgelben Krystallen erhalten werden kann.

Die Spaltung der Ketone ist ein sehr einfacher Vorgang, bietet aber in mancherlei Hinsicht Interesse; so verschafft er uns volle Klarheit über den Process der Zersetzung von Aldehyden durch Kalihydrat.

Bittermandelöl liefert bekanntlich beim Kochen mit alkoholischem Kali benzoesaures Kali und Benzylalkohol. Der Process muss in zwei Phasen verlaufen; Benzaldehyd nimmt analog den Ketonen Wasser auf und liefert Säure und Wasserstoff, welcher letztere weitere Mole-

[1]) Diese Berichte V, 797.

küle Benzaldehyd in Benzylalkohol verwandelt, gemäss folgenden Gleichungen:

$$C_6H_5COH + HOH = C_6H_5COOH + H_2$$
$$C_6H_5COH + H_2 = C_6H_5CH_2OH$$

Auch die Bildung der Benzilsäure aus Benzil beim Kochen mit alkoholischem Kali wird leicht verständlich; sie verläuft in folgenden beiden Phasen:

$$\underbrace{C_6H_5.CO.C_6H_4.COH}_{\text{Benzil}} + KOH = C_6H_5.CO.C_6H_4.COOK + H_2,$$

$$C_6H_5.CO.C_6H_4.COOK + H_2 = \underbrace{C_6H_5.CHOH.C_6H_4.COOK}_{\text{Benzilsaures Kali.}}$$

Ferner eröffnet uns die Beständigkeit der aromatischen Carbonsäuren beim Schmelzen mit Kalihydrat einerseits, und die Möglichkeit der Darstellung derselben durch Zersetzung der Ketone, andererseits die Aussicht auf eine Reihe interessanter Untersuchungen, zugleich bietet sie uns eine neue Methode zur Synthese aromatischer Dicarbonsäuren, insofern es nicht unwahrscheinlich erscheint, dass die Benzoylbenzoësäure oder ihr isomere oder ähnliche Säuren beim Schmelzen mit Kalihydrat sich nach dem Schema:

$$RCOR'COOK + KOH = RH + R'(COOK)_2$$

zersetzt. Ausserdem lässt sich die Zersetzung mit Kalihydrat als Reaction auf ketonartige Structur der Körper benutzen.

Ein interessantes Beispiel der Spaltung eines Ketons ist neuerdings von Fittig u. Ostermayer und von Gräbe an dem Keton der Diphensäure beobachtet worden.

Tübingen, den 23. Februar 1873.

---

61. F. Wibel: Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des akademischen und Real-Gymnasiums zu Hamburg. II.

Von den während der Jahre 1871 und 1872 ausgeführten und bis jetzt zum Abschluss gebrachten Untersuchungen mögen folgende als allgemeiner interessirende hier eine Stelle finden:

1. P. Horsin-Déon, Ueber die Kalk-Saccharate und Saccharo-Carbonate.

Da der wesentliche Inhalt dieser Untersuchung bereits in französischen Zeitschriften (*Bulletin Soc. Chim.* Paris) veröffentlicht und von dort in deutsche Journale übergegangen ist, so verzichte ich hier auf deren Mittheilung.

2. Wibel und E. Zacharias. Eine neue Gattung kalkfällender Pflanzen.

Unter den zahlreichen Pflanzengattungen, welche die nicht nur geologisch, sondern auch physiologisch merkwürdige Eigenschaft besitzen, aus den äusserst verdünnten Lösungen des Sumpf-Quell- und Fluss-Wassers das Calciumcarbonat zu fällen, indem sie sich mit einer vollständigen Incrustation bekleiden, sind bis jetzt wesentlich nur Kryptogamen bekannt geworden. G. Bischof (Chem. u. phys. Geologie 2. Aufl. III. S. 603—12) führt Conferven, Algen, Moose (*Hypnum tanariscinum* etc.) und Tange (*Clara*-Arten) an und auch die Mittheilung Rammelsberg's (diese Berichte IV, S. 569) bezieht sich nur auf Conferven.

In einem ziemlich beträchtlichen, bei Hamburg in die Elbe mündenden Flüsschen, der Bille, welches aus dem Sachsenwald herabfliesst, beobachteten wir nun eine ähnliche, umfangreiche Kalkincrustation an den massenhaft darin vorkommenden Species des Laichkraut's (*Potamogeton*). Das gelbliche Wasser enthält zahlreiche Flocken, die sich an alle Gegenstände ansetzen und aus Algen mit daran haftendem Calciumcarbonat und Schlamm bestehen. Ganz unabhängig hiervon zeigen sich aber die Blätter jener *Potamogeton*-Arten, soweit sie untergetaucht im Wasser sich befinden, mit einer Kruste schön krystallinischen kohlens. Calcium bekleidet. Die auf der Oberfläche schwimmenden Blätter, namentlich von *Pot. rufescens*, sind dagegen völlig frei davon, selbst auf der unteren mit dem Wasser in Berührung stehenden Fläche. Eine genauere Bestimmung der Krystallformen oder der Zusammensetzung des Ueberzuges war unausführbar und somit nicht festzustellen, ob hier wie in der Beobachtung Rammelsberg's das Carbonat mit 5 Mol. Wasser vorlag.

Bemerkenswerth erscheint uns unsere Wahrnehmung, weil die Gattung *Potamogeton* zu den Phanerogamen und zwar zu den Monocotyledonen gehört, bei denen eine derartige Abscheidung bisher nicht namhaft gemacht ist. Die physiologische Betheiligung der Pflanze an diesem Vorgange dürfte zweifellos darin bestehen, dass sie dem im Wasser gelösten Bicarbonat ein Molekül Kohlensäure entzieht und dadurch das einfache Carbonat auf sich präcipitirt. Leider scheiterten unsere wiederholten Versuche, durch eine künstliche Cultur der Pflanze unter verschiedenen Bedingungen näheren Einblick in jenen physiologischen Process zu erlangen, an ihrer Empfindlichkeit, indem sie eben nur in fliessendem Wasser gedeihen zu können scheint.

Die Beobachtung an sich führte zugleich zu der Vermuthung relativen Kalkreichthums des Bille Wassers, welche sich denn auch bei der nachfolgenden Analyse bestätigte.

In 100 Litern Bille-Wasser sind enthalten Gr.:

$CaCO_3$	6.18
$CaSO_4$	9.71
$NaCl$	6.60
Unlösliches	0.60
Glühverlust (Organ. Subst. + gebund. H_2O)	15.00
	35.09
Gefundener Trockenrückstand	35.00

3. F. Wibel, Pseudomorphosen von Gyps und Glas nach Stachelbeeren.

Vor längerer Zeit wurden mir eigenthümliche Absonderungen zur Untersuchung übergeben, welche sich in einem Glase mit unreif eingemachten Stachelbeeren auf letzteren gebildet hatten, während gleichzeitig das Glas völlig zerfressen wurde.

Die Absonderungen bestehen z. Th. aus Kugelschaalen, z. Th. aus Nachbildungen der kegelförmigen Stielenden, an denen die Beeren sitzen. Ihre Structur ist blättrig-strahlig, ihre Oberflächen zeigen einen schönen Atlasglanz. Unter dem Mikroskop zeigt die Masse neben einer körnigen Substanz fast ausschliesslich unregelmässig gestaltete sehr kleine Fragmente eines durchsichtigen Körpers; beim Benetzen mit Wasser bleiben diese zurück und lassen darin sofort nichts anderes als Glasbruchstücke erkennen, indess zugleich Massen von Gypskrystallen anschiessen.

Beim Erhitzen bis 170° entweicht nur Wasser, alsdann beginnt eine Bräunung, und zugleich eine deutliche Entwickelung von Ammoniak, welche bei stärkerem Glühen durch eine solche von Schwefelsäure verdrängt wird. Da mit Kalilauge keine Entbindung von H^3N erfolgte, so musste auf die Gegenwart einer N-haltigen organ. Substanz geschlossen werden. Weder Lösungsversuche noch die Verbrennung im Sauerstoffstrom des Verbrennungsofens gaben jedoch Anhalte für Aepfelsäure, Asparagin und ähnliche genau bestimmbare Verbindungen. Die übrigens nur kleine Menge der vorhandenen organischen Substanz ist sonach wahrscheinlich nur Rest der Eiweisskörper und Farbstoffe der früheren Beeren.

Die Analyse der lufttrocknen Masse ergab:

H_2O bis 100° entw.		4.96 pCt.
Organ. Substanzen		
in H_2O lösliche	2.18	
in H_2O unlösliche	3.11	
Zusammen		5.29
Gyps ($CaSO_4 + 2H_2O$)		56,83
Glas (Natron-Kalk-Gl. mit Verunreinigungen von von Fe_2O_3 und MnO		32.92
		100.00

Danach besteht also die eigentlich plastische, formbildende Masse aus Gyps mit Einsprengung zahlreicher Glasfragmente, wie es auch die mikroskopische Analyse schon andeutete, wobei indess der strahlig-blättrige Charakter sowie der Glanz wesentlich nur durch letztere bedingt, der Gyps dagegen nur als körniger Cement vorhanden ist.

Der Process, aus welchem diese merkwürdigen Bildungen hervorgingen, ist leicht verständlich. Die in den Stachelbeeren verhältnissmässig reichliche Aepfelsäure (nach Fresenius 1.45 pCt.) wirkte zersetzend auf das natronreiche Glas unter Bildung löslicher Silikate und Malate. Die Gegenwart letzterer veranlasste zugleich die Lösung und Fortführung der aus den Stachelbeeren herrührenden Phosphate des Kalks und der Magnesia, während sie die Abscheidung des schwefels. Kalks aus der ca. 6 pCt. der Asche betragenden Schwefelsäure und dem Kalke des Glases wie der Beeren nicht beeinträchtigte. Der ganze Habitus der verschiedenartigen Concretionen macht es durchaus wahrscheinlich, dass wir es hier nicht mit blossen Umhüllungen (Perimorphosen), sondern mit wirklichen Pseudomorphosen der Stachelbeersubstanz zu thun haben.

Grade in dieser Beziehung dürfte deshalb die vorstehende Mittheilung einiges Interesse bieten.

4. F. Wibel, Analyse einiger Gewässer von der Insel Kephalonia.

Gelegentlich einer umfangreicheren Arbeit über die Insel Kephalonia, welche demnächst von meinem Vater Prof. K. Wibel veröffentlicht werden wird und ganz besonders eine befriedigende Erklärung der seltsamen „Meermühlen von Argostoli" (Pogg. Ann. 1868, Bd. 134, S. 584) zu geben beabsichtigt, wurde auch eine chemische Prüfung der Gewässer unerlässlich. Namentlich handelte es sich um Feststellung des brakischen Charakters jener Meermühlen, und, wenn möglich, des Mischungsverhältnisses zwischen Süss- und Seewasser in denselben.

Die untersuchten Wasserproben sind:

I. Meerwässer.

	1. Cap Hagios Georgios Halbinsel Lexuri.	2. Nahe der Meermühle bei Argostoli.
Spec. Gew.	1029.78	1029.96
Chlornatrium	31.68	32.22
Kohlens. Kalk	—	—
Schwefels. Kalk	1.96	1.77
Schwefels. Magnesia	2.09	2.33
Chlormagnesium	3.43	3.75
Unlösliches	—	—
In 1 Liter feste Bestandth.	39.17	40.07

II. Brunnen- und Quell-Wässer
aus verschiedenen Punkten der Insel, namentlich aber der Halbinsel Argostoli.

	3.	4.	5.	6.	7.
Spec. Gew.	1000.71	1001.6 (?)	1001.2 (?)	1001.1 (?)	1002.0
Na Cl	0.02	(0.21)	(0.37)	0.50	0.75
$Ca CO_3$	0.09	0.09	0.38	0.21	0.48
$Ca SO_4$	0.05	0.04	0.05	0.06	0.17
$Mg SO_4$	0.01	Spuren	Spuren	—	—
$Mg Cl_2$	—	Spuren	Spuren	0.09	0.17
Unlösl.	0.01	Spuren	0.02	0.01	0.02
In 1 Liter feste Bestandth.	0.18	0.34	0.82	0.87	1.59

III. Brak-Wässer.

	8. Quellen vom Waschhaus.	9. Meermühle bei Samos.	10. Meermühle von Argostoli.
Spec. Gew.	1004.6	1005.6	1012.0
Na Cl	3.69	5.20	11.68
$Ca CO_3$	—	Spuren	—
$Ca SO_4$	0.47	0.44	0.67
$Mg SO_4$	0.04	0.27	0.65
$Mg Cl_2$	0.67	0.76	1.70
Unlösl.	—	Spuren	—
In 1 Liter feste Bestandth.	4.87	6.67	14.70

Aus diesen Analysen ergiebt sich von allen sonstigen Folgerungen abgesehen das Resultat, dass in der Senkgrube der Meermühlen von Argostoli keinesweges reines Meerwasser, sondern ein brakisches Gemisch von etwa 7 Theilen Süsswasser auf 4 Theile Seewasser sich befindet. Während man früher ein einfaches Einströmen des Meeres in den Erdboden an jener deshalb berühmt gewordenen Stätte annahm, bleibt nach diesem Ergebniss chemischer Prüfung jedenfalls nur eine verwickeltere Erklärung des Phänomens übrig.

5. F. Wibel. Der Faserquarz von Süd-Afrika, eine Pseudomophose nach Krokydolith.

Seitdem Klaproth im Jahre 1815 eine Analyse des südafrikanischen Faserquarzes geliefert hat, ist derselbe nie wieder untersucht worden. Da ich nun Gelegenheit hatte, bei erneuerter Prüfung die Unvollständigkeit und Ungenauigkeit der Klaproth'schen Angaben zu ergänzen und zu berichtigen, so möge dies hier kurz mitgetheilt

werden. Eine ausführliche Notiz wird das neue Jahrbuch für Mineralogie von Leonhard und Geinitz bringen.

A. Brauner Faserquarz. Sp. Gew. b. 15° 3.05.

SiO_2	57.46		SiO_2	57.46
Fe_2O_3	37.56	oder	$Fe_2O_3 . H^2O$	41.79
H^2O	5.15		(Göthit)	
	100.17		H_2O	0.92
				100.17

Durch Behandlung des Minerales mit starken Säuren wird das $Fe_2O_3 H_2O$ als Pigment völlig extrahirt und ein prächtig atlasglänzender, rein weisser parallelfasriger Quarz erhalten.

B. Blauer Faserquarz. Spec. Gew. b. 15° 2.69.

SiO_2	97.27		Quarz	96.5
FeO	1.67	oder nach	Krokydolith	2.5
CaO	0.15	ungefährer	Eisenoxydhydrat	
Na_2O	0.15	Berechnung.	etc.	1.0
H_2O	0.76			
	100.00			100.0

Von den deutlich sichtbaren kleinen Beimengungen von Eisenoxydhydrat abgesehen ist dieses blaue Mineral unzweifelhaft ein Gemenge von Faserquarz mit Krokydolith, der aber wegen seiner schwierigen Auflösung durch Säuren nicht ausgezogen werden kann.

Nicht allein das Auftreten dieser zweiten Art, sondern schon der äussere Habitus der braunen Varietät bezeugen mit Evidenz, dass beide Faserquarze Umwandlungspseudomorphosen des Krokydolith's selbst sind. Bei Betrachtung der Zusammensetzung des letzteren (mit 33.88 pCt. FeO entspr. 37.62 pCt. Fe_2O_3) ergiebt sich, dass der braune Quarz aus einer vollständigen aber langsamen, der blaue aus einer unvollständigen aber schnelleren Zersetzung des Krokydolith hervorging. Denn bei ersterem ist sämmtliches FeO in Oxyd übergeführt und am Platze geblieben, bei letzterem dagegen sind alle Umwandlungsprodukte fortgeschafft, aber noch ein Theil unzersetzten Krokydolith's vorhanden.

Für chemische Kreise dürfte an dieser Beobachtung von hervorragenderem Interesse sein, dass uns hier eines jener seltneren Beispiele vorliegt, wo ein zusammengesetztes Silicat eine vollständige Zersetzung zu reiner Kieselsäure erleidet, ohne dabei ein Veränderung seiner Form und Structur zu erfahren.

Zugleich erscheint es von Wichtigkeit, dass nunmehr auch das letzte, deutliche Vorkommen fasrigen Quarzes als ursprünglichen Mi-

nerals hinfällig wird und man dadurch zur Erhebung der Frage sich genöthigt sieht, warum ein so schönkrystallisirender Körper von prismatischem Habitus dennoch nicht in faserigen Aggregaten aufzutreten vermag. In wie weit hier innere, molekulare Verhältnisse herrschen, müssen weitere Untersuchungen festzustellen versuchen.

Hamburg, Februar 1873.

---

62. Rud. Fittig: Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff aus dem Diphenylenketon.

(Eingegangen am 28. Februar.)

Das Diphenylenketon $\begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{matrix}\!\!>CO$ wird durch Destillation über Zinkstaub nach Art der Chinone leicht und vollständig glatt reducirt. Man erhält einen farblosen, in Alkohol ziemlich leicht löslichen Kohlenwasserstoff, welcher in dünnen glänzenden Blättchen oder in warzenförmigen Aggregaten krystallisirt und bei 113—114° schmilzt. Ich bin damit beschäftigt, diesen Kohlenwasserstoff eingehender zu studiren. Es kann wohl kaum zweifelhaft sein, dass derselbe das bis jetzt nicht bekannte Diphenylenmethan $\begin{matrix} C^6H^4 \\ C^6H^4 \end{matrix}\!\!>CH^2$ ist. Derselbe Kohlenwasserstoff wird nach Analogie mit der Diphenylbildung aus Benzol höchst wahrscheinlich beim Durchleiten von Diphenylmethan durch eine glühende Röhre auftreten. Im Begriff, diese Vermuthung zu prüfen, erhalte ich das letzte Heft dieser Berichte, in welchem Graebe denselben Versuch ankündigt. Ich stehe deshalb davon ab und möchte mir durch diese Notiz nur das genauere Studium der von mir erhaltenen Verbindung reserviren.

Tübingen, 27. Febr. 1873.

---

63. C. Rammelsberg: Ueber den Graphit.

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung am 24. Febr.)

Nach einer geschichtlichen Uebersicht besprach der Vortragende die Beimengungen im natürlichen Graphit, deren Betrag sehr veränderlich ist, machte aber zugleich darauf aufmerksam, dass die reineren Arten öfter einen Glühverlust zeigen, der im Vergleich zu den erdigen Stoffen sehr bedeutend ist. So hatte er beispielsweise gefunden:

	Glühverlust.	Erdige Stoffe.
Ticonderoga (N.-Y.)	3.85 pCt.	
Ceylon (II.)	2.56	1.28 pCt.
Borrowdale	3.8—5.08	7.0
Oberer Jenisei (Alibert)	2.53	4.5
Tunguska (Sidorow)	1.77—2.38	6.53.

Den drei letztgenannten ist allerdings kohlensaurer Kalk beigemengt, den beiden ersten jedoch nicht.

Nach dem Schmelzen mit Aetznatron, Digeriren mit Säure, Auswaschen und Trocknen, ergab sich ein Verbrennungsrückstand von:

Ticonderoga	0.24 pCt.
Ob. Jenisei	0.60 —
Arendal	0.64 —

und ähnlich bei anderen.

Er verglich sodann die Brennbarkeit des Graphits mit der des Diamants und der amorphen Kohle, machte darauf aufmerksam, dass gewisse Gr. auf schmelzendem Salpeter verbrennen, andere gar nicht angegriffen werden, indem er zugleich Bestimmungen des Volumgewichts von gereinigtem Gr. mittheilte.

Mit Salpeter verbrennend.	Vol.-Gew.
Ceylon (I.)	2.257
Borrowdale	2.286
Oberer Jenisei	2.275
Upernivik (Grönland)	2.298
Arendal	2.321
Nicht verbrennend:	
Ticonderoga	2.17
Ceylon (II.)	2.246
Hohofengraphit	2.30

Er wies auf das Unpassende einer Unterscheidung von krystallisirtem und amorphem Gr.[1]) hin, behielt sich weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand vor, und bemerkte nur, dass die drei letzten Arten schwerer als Diamant verbrennen.

Indem der Vortragende das geognostische und geographische Vorkommen des Gr. erörterte, die Geschichte der Grube von Borrowdale bei Keswick in Cumberland, welche jetzt erschöpft ist, mittheilte, und eine Probe des dortigen nach der Methode von Brockedon comprimirten Graphits[2]) vorzeigte (Vol.-Gew. 2.316 Poggendorff), dann das mächtige von Alibert entdeckte Vorkommen in Sibirien, das auf Cey-

[1]) V. Mène in den C. rend. 64, 1091.
[2]) Pogg. Ann. Ergänzungsbd.

lon, bei Sonora in Californien etc. besprach, schilderte er insbesondere die Graphitlager in Böhmen, Oesterreich und Bayern und gab historische und statistische Notizen über die Bleistiftfabrikation.

Auch der Bildung des Gr. im Hohofen und bei der Darstellung von caustischer Soda wurde unter Vorlegung von Proben gedacht und darauf hingewiesen, dass Gasretortenkohle kein Graphit sei.

---

64. Dr. W. Staedel: Ueber die Zersetzung der Ketone beim Erhitzen. Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 2. März.)

Die letzte Mittheilung von Gräbe[1]) veranlasst mich schon jetzt über die Resultate einer Untersuchung zu berichten, welche sich noch im ersten Anfangsstadium befindet.

Ich habe Benzophenon mit dem 10fachen Gewicht Zinkstaub in einer Verbrennungsröhre schwach erhitzt. Es destillirt ein schwach gelblich gefärbtes Oel über, welches beim Abkühlen zu einer Krystallmasse erstarrte, bei gewöhnlicher Temperatur aber wieder flüssig wurde. Beim Vermischen mit Alkohol lieferte es eine geringe Krystallausscheidung, die sich nach einiger Zeit etwas vermehrt hatte. Die Krystalle wurden von der Flüssigkeit getrennt und aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Sie bilden lange feine farblose Nadeln oder dicke Säulen, welche dem rhombischen System anzugehören scheinen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 199—200°; in kaltem Weingeist sind sie fast unlöslich.

Die von den Krystallen getrennte Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade verdampft und der flüssige Rückstand destillirt. Fast alles ging bei 255—265° über. Der kleine Rückstand im Destillirkölbchen scheint viel höher zu sieden.

Ich habe bis jetzt weder die Krystalle noch das Oel analysirt. Wenn ich eine Vermuthung über die Natur der Krystalle äussern kann, so ist es die, dass dieselben Tetraphenyläthylen oder Tetraphenyläthan sind, welche Substanzen ich mir entstanden denke durch Vereinigung zweier ihrer Sauerstoffatome beraubten Benzophenonmolecüle und nachherige Addition von H_2:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CO \\ C_6H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5 \\ CO \\ C_6H_5 \end{matrix} + H_4 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C \\ C_6H_5 \end{matrix} \equiv \begin{matrix} C_6H_5 \\ C \\ C_6H_5 \end{matrix} + 2H_2O$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C \\ C_6H_5 \end{matrix} \equiv \begin{matrix} C_6H_5 \\ C \\ C_6H_5 \end{matrix} + H_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH \\ C_6H_5 \end{matrix} - - \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

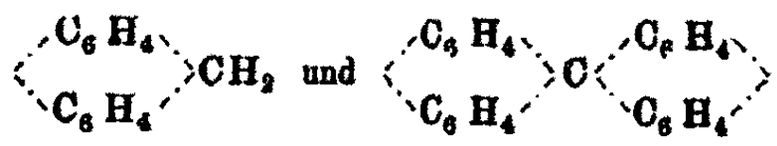
---

[1]) Diese Berichte VI. 125.

In dem Oele vermuthe ich Diphenylmethan; hiermit stimmt sowohl der Siedepunkt, als auch der sehr deutliche Geruch nach Orangen, den nach Zinke das Diphenylmethan besitzt.

Ich will bei dieser Gelegenheit nicht unerwähnt lassen, dass ich bei der Darstellung des Benzophenons stets eine bei 260—270° siedende Flüssigkeit entstehen sah, deren Reingewinnung mir bis jetzt noch nicht gelang, die mir übrigens nichts anderes als Diphenylmethan zu sein scheint.

Diese Resultate brachten mich auf den Gedanken, das Verhalten des Benzophenons beim Erhitzen für sich zu studiren, in der Erwartung, dass hierbei eine Verkettung der beiden Phenylgruppen unter Austritt von H_2 stattfinden würde, welcher Wasserstoff alsdann die Reduction der COGruppe zu CH_2 bewirken oder wenigstens der COGruppe den Sauerstoff entziehen könnte. Unter den hierbei entstehenden Produkten erwarte ich den Formeln



entsprechend zusammengesetzte Körper zu finden. Im Falle die erstere Verbindung entsteht, müsste das neuerdings von Fittig u. Ostermayer entdeckte Keton der Diphensäure sich gleichfalls unter den Zersetzungsprodukten finden.

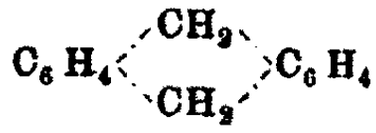
Während beim Erhitzen von Benzophenon mit Zinkstaub die Sauerstoffentziehung und Wasserstoffzuführung durch letzteren bewirkt wird, wird beim Erhitzen von Benzophenon für sich vermuthlich eine Verkettung der Phenylgruppen durch den in der Verbindung enthaltenen Sauerstoff insofern veranlasst werden, als derselbe vermöge seiner durch meine Versuche wahrscheinlich gemachten Tendenz zum Austritt eine Art von Oxydation bewirkt, welche dem Bestreben der Phenylgruppen, sich bei hoher Temperatur unter Wasserstoffaustritt zu vereinigen, zu Hülfe kommt.

Dass in der That dieses Bestreben der Phenylgruppen zur Vereinigung bei hoher Temperatur besteht, ist durch die Bildung des Diphenyls beim Erhitzen von Benzol bewiesen.

Was schliesslich die Bildung des Anthracens nach Arno Behr[1]) und eines Kohlenwasserstoffs $C_{14}H_{10}$ (vielleicht auch $C_{14}H_{12}$) nach Kekulé[2]) bei der Benzophenondarstellung betrifft, so möchte ich bemerken, dass dieselbe durch das gleichzeitige Auftreten des Diphenyls erklärt wird, welche sowohl schon von Chancel[3]) als noch neuerdings

[1]) Diese Berichte V, 940.
[2]) Diese Berichte V, 910.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 72, 282.

von Brönner[1]) beobachtet wurde. Auch die vermuthliche Bildung von Diphenylmethan lässt sich hierdurch erklären. Ich denke mir, dass der bei der Bildung des Diphenyls entstehende Wasserstoff sowohl die Reduction des Benzophenons zu Diphenylmethan als auch des Anthrachinons zu Anthracen und zu einem Kohlenwasserstoff von der Formel



bewirkt. Nach Analogie der Entstehung von Diphenylmethan aus Benzophenon ist die Entstehung eines solchen Kohlenwasserstoffs sehr wahrscheinlich, und tritt derselbe vermuthlich bei dem Erhitzen von Anthrachinon mit Zinkstaub als Nebenprodukt neben Anthracen auf.

Ich bin damit beschäftigt, das besprochene Verhalten des Benzophenon näher zu studiren und die Untersuchung namentlich auch auf andere aromatische Ketone auszudehnen.

Tübingen, den 27. Februar 1873.

---

65. G. Brigel: Ueber das Blei, dessen Unreinigkeiten und deren Einfluss auf die technische Verwendung des Metalles.

(Eingegangen am 2. März.)

Das im Gebläseofen (Schlackenheerd) meistens aus ärmeren Erzen dargestellte Blei ist gewöhnlich etwas hart, während das im Flammofen erzeugte Blei immer weich, dehnbar und biegsam ist, daher aber eine geringe absolute Festigkeit hat: frisch geschnittenes oder gehacktes Blei zeigt einen starken Glanz, der aber an der Luft bald verschwindet; es färbt an Händen, Papier und leinen Stoffen stark ab. Es lässt sich walzen, ohne an den Kanten zu reissen, zeigt im geschmolzenen Zustande eine weisse Farbe und schönen glatten Spiegel; bei höherer Oxydation zeigen sich Anlauffarben, die durch Oxydation entstanden sind, welche sich aber nicht auffallend unterscheiden, wie bei unreinem Blei. Reines Blei zeigt im Ganzen wenig krystallinisches Gefüge und auf der Oberfläche ein gleichartig geschmolzenes Ansehen: zeigen sich jedoch auf der Oberfläche Krystallisationen, so rühren dieselben von der Ungleichheit des Erstarrens her. Solches Blei, das nahe zum Schmelzpunkte erhitzt, zeigt dann auf dem Bruche eine säulenförmige Absonderung. Besonders ist die weisse Farbe der Oberfläche und des Bruches ein Zeichen von reinem Blei; manche schlechte Bleisorten erscheinen in Folge von Unreinigkeiten auch ganz

---

1) ib. 151, 50.

weiss erscheinen, jedoch ist dann die weisse Farbe mehr Silber- als Zinnweiss. Die Härte des Bleies wird hauptsächlich durch die Gegenwart von Schwefel, Antimon und Arsen bedingt, allein durch diese Vermengungen wird die Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit beträchtlich vermindert, es widersteht aber solch verunreinigtes Blei weit mehr der Kraft des Zusammendrückens. Eine Verunreinigung einer geringen Menge von Bleioxyd, das dem Metalle mechanisch beigemengt sein kann, ist sogar zum Tragen von Lasten vortheilhaft, kommt es dagegen auf die Dehnbarkeit an, wie zur Herstellung von Bleiblech, so ist beim Verschmelzen des Bleies die Bildung von Oxyd wohl zu vermeiden. Kupfer allein führt keine Beeinträchtigung für die Weichheit herbei, ist aber Eisen und Kupfer in Verbindung mit Schwefel zugegen, so wird das Blei hart. Besonders bei hoher Temperatur schmelzen die Schwefelverbindungen, wobei das Blei härter wird, was bei niedriger Temperatur nicht der Fall ist; wird letzteres geschmolzen, so scheiden sich die Schwefelmetalle zum Theil an der Oberfläche aus, und solches Blei zeigt, dann wenn es zu Bleiweiss verwendet wird, auf dem Letzteren unregelmässige dunkle Abstufungen

Das Blei nimmt etwa 1 pCt. Zink, unter 1 pCt. Eisen, dagegen um so mehr Kupfer auf, je höher die Temperatur ist. Wenn es nicht über 1 bis 1½ pCt. Antimon enthält, so kann dasselbe im Flammofen unter Luftzutritt zusammengeschmolzen werden; das reine Blei scheidet sich aus, während die beigemengten Schwefelmetalle zurückbleiben, auch dann, wenn dieselben durch Zusatz von Natronsalpeter oxydirt und auf diese Weise abgeschieden werden. Ist mehr Antimon zugegen, was namentlich in spanischem Blei vorkommt, so erhält man durch eine längere Oxydation Hartblei und antimonreiche Schlacken; es ist überhaupt bis jetzt noch nicht gelungen, das Antimon und Blei ganz vollständig von einander zu trennen. Selbst raffinirtes Blei enthält immer sehr kleine Mengen von Schwefel, Eisen, Zinn und Antimon und eine etwas grössere Menge von Kupfer; wenn es von Zinn und Antimon ganz frei ist, so zeigen sich im geschmolzenen Zustande schöne Farbenerscheinungen: namentlich lässt sich reines Blei daran erkennen, dass es geschmolzen sich mit einer feinen Haut überzieht welche aber zerreist, wenn die Oberfläche bewegt wird. Das weiche Blei bricht mit faserigem Bruche und die Fläche ist mit schön rothen oder blauen Farben durchzogen. Enthält das Blei Zink, Zinn und Antimon, so erscheint es schön weiss; Zinn und Zink kommen weniger darin vor, aber Antimon, meistens in Verbindung mit Schwefel, welches dem Schlackenblei die eigenthümliche weisse Farbe und die Härte verleiht; da bei hoher Temperatur die Schwefelverbindungen des Kupfers, Antimons, Eisens und Arsens in das Blei eingeschmolzen werden, so muss dasselbe vor jeder weiteren Verwendung zuerst gereinigt und möglichst davon befreit werden.

Was nun die Verunreinigungen des gereinigten oder pattinsonirten Bleies anbelangt, so ist immer eine Spur Eisen im Blei nachzuweisen, ebenso Antimon, welches sich aber mit der meistens vorhandenen, sehr kleinen Menge Silber verbindet; soll das Kupfer ganz, oder wenigstens beinahe vollständig entfernt werden, so ist dies nur durch mehrere nacheinander vorzunehmende Schmelzprocesse möglich Kupfer kann überhaupt um so mehr aufgenommen werden, je höher die Temperatur ist, etwa 1,5 bis 2 pCt.; wenn ziemlich Schwefel vorhanden ist, so verbindet es sich mit Schwefel und kann dann auch leichter entfernt werden, indem es aus Schwefelkupfer bis auf Spuren auf der Oberfläche abgezogen werden kann; solch gereinigtes Blei enthält dann noch 0,1—0,2 pCt. Kupfer. Die Reinheit des Bleies ist für viele technische Verwendungen geradezu nothwendig, nur zur Glas- und Bleiweissfabrikation mögen sehr kleine Mengen nachtheilig sein, was dagegen bei Verwendung des Bleies zum Walzen oder zu Röhren weniger der Fall ist. Besonders ist hervorzuheben, dass ein grösserer Gehalt an Kupfer im Blei bei der Bleiweissfabrikation heran tritt, indem das Kupfer dem letzteren eine sehr schwache röthliche Abstufung zu geben im Stande ist: diese röthliche Färbung verschwindet aber ganz, wenn bei Herstellung des Bleiweiss demselben eine reichliche Menge von Gasen zugeführt wird, tritt auch fast gar nicht ein, wenn der Luft nur starker freier Zutritt gestattet ist; namentlich ist die röthliche Färbung mehr im Innern des Bleiweisses zu erkennen, bei Gegenwart von Schwefelantimon ist dagegen die rothe Färbung nicht mehr sichtbar. Reines Blei schmilzt bei 330—335° und erstarrt ruhig mit eingesenkter Oberfläche. Bis fast zum Schmelzpunkt erhitzt wird es dann leicht spröde und springt durch Hammerschlag in Stücke. Bei Weissglühhitze kommt es bei gänzlichem Abschluss der Luft in eine wallende Bewegung und fängt an zu verdampfen.

Stuttgart, Februar 1873.

Correspondenzen.

66. **Felix Wreden, aus St. Petersburg vom 6./18. Februar 1873.**

Hr. P. Latschinoff hat die in Gemeinschaft mit Hrn. A. Engelhardt begonnene Untersuchung über das Diphenyl (diese Berichte IV, 561) gegenwärtig wieder aufgenommen und theilt Folgendes mit:

Das Diphenyl wurde nach Fittig bereitet, wobei theilweise Chlorbenzol statt Brombenzol benutzt wurde. Kupfer ist auf beide Körper ohne Einwirkung. Die Ausbeute steht weit hinter der theoretischen zurück.

Die Mono- und Disulfodiphenylsäure trennt Hr. L. gegenwärtig durch die Kupfersalze, nicht wie angeführt (l. c.) durch die Kaliumsalze. Das beschriebene Kaliumsalz der Monosulfosäure enthielt, wie sich später erwiesen hat, eine Beimengung von Disulfosalz, welches durch Krystallisation nicht zu trennen ist. Reines Monosulfodiphenylsaures Kalium, $C_{12} H_9 KSO_3 + 2 H_2 O$, aus dem Kupfersalz erhalten, krystallisirt aus Weingeist (40 pCt.) in flachen Nadeln oder langen Tafeln, ist in Wasser ziemlich, in schwachem Weingeist leicht löslich. Das Kupfersalz $(C_{12} H_9 SO_3)_2 Cu + 6 H_2 O$ ist selbst in siedendem Wasser schwer löslich, leichter in 40procentigem Weingeist, krystallisirt in Rhomben oder Prismen. In absolutem Alcohol sind alle Monosulfodiphenylsalze schwer löslich. Monosulfodiphenylsaures Kalium mit Aetzkali zusammengeschmolzen liefert den Alcohol $C_{12} H_9 (OH)$ (Oxydiphenyl) als microscopische verfilzte Nadeln, welche in Weingeist (40 pCt), Aether und Aetzkali leicht löslich sind; in siedenden Lösungen kohlensaurer Alkalien löst sich das Oxydiphenyl unverändert ohne Kohlensäureentwickelung. Eisenchlorid bringt keine Färbung hervor; in ammoniakalischer Lösung wird es von salpetersaurem Silber bei Siedhitze nicht angegriffen; Bleizucker ergiebt einen in Essigsäure unlöslichen Niederschlag. Es schmilzt bei 164—165°, siedet unzersetzt bei 305—308°, sublimirt, geht mit Wasserdämpfen unzersetzt über. Das Benzoyloxydiphenyl $C_{12} H_9 O (C_7 H_5 O)$, durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Oxydiphenyl erhalten, bildet in Weingeist und Aether schwer lösliche, in siedendem toluolhaltigem Benzol leicht lösliche längliche Tafeln mit einspringenden Winkeln. Schmelzpunkt 152°.

Wird Oxydiphenyl mit Schwefelsäure vorsichtig erwärmt, so erhält man ein Gemenge von Mono- und Disulfooxydiphenylsäure, welche als Kaliumsalze zu trennen sind. Die Monosäure sowie ihre Salze gehen bei weiterem Erwärmen mit Schwefelsäure in Di-Verbindungen über; erstere Salze sind schwerer löslich als die entsprechenden Di-Salze; Eisenchlorid giebt mit Monosalzen keine Färbung, mit Disalzen aber eine charakteristische Indigofärbung. Disulfooxydiphenylsaures Kalium liefert beim Schmelzen mit Aetzkali erst Monosalz, darauf Diphenol, nach den Gleichungen:

$$C_{12} H_8 (KSO_3)_2 + KHO = C_{12} H_8 (KSO_3) HO + K_2 SO_3$$
$$C_{12} H_8 (KSO_3)_2 + 2 KHO = C_{12} H_8 (HO)_2 + 2 K_2 SO_3.$$

Monosulfooxydiphenylsaures Kalium destillirt[1]) liefert Oxydiphenyl und Disulfooxydiphenylsaures Kalium; die Angabe von früher (l. c.), nach welcher bei derselben Reaction Diphenol erhalten wurde,

[1]) Um Ueberhitzungen zu vermeiden, wurde zum Monosalz in der Retorte Quecksilber zugegeben. Das erhaltene Oxydiphenyl war identisch mit dem früher erwähnten.

ist somit zu berichtigen; das damals angewandte Monosalz enthielt, wie sich später erwiesen hat, eine Beimengung von Diphenol. Das monosulfodiphenylsaure Kalium $C_{12} H_8 (KSO_3) OH + H_2 O$ ist leicht löslich in schwacher Kalilösung, obgleich dabei kein basisches Salz erhalten wird, in siedendem Wasser, schwer löslich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur; am Besten löst es sich in siedendem Weingeist (40 pCt.). Die Ba-, Ca-, Cu- und Pb-Salze geben leicht basische Salze und krystallisiren bald in Nadeln, bald in Blättchen, sind schwer löslich in Wasser und Alkohol, verhältnissmässig besser in Weingeist (40 pCt.). Das neutrale Ba-Salz enthält $1 H_2 O$, das Ca-Salz $3 H_2 O$. Charakteristisch ist das Doppelsalz $[C_{12} H_8 SO_3 (OH)]_4 K_2 Cu + 6 H_2 O$, welches in grünen Blättchen krystallisirt.

Disulfooxydiphenylsaures Kalium $C_{12} H_7 (KSO_3)_2 OH + 1\frac{1}{2} H_2 O$, auf oben erwähnte Art erhalten, stellt zu Warzen vereinigte Nadeln dar, welche in Wasser leicht löslich sind, durch Alcohol aus der Lösung gefällt werden; mit Ba-, Ca-, Ag-, Cu-salzen giebt die Lösung keine Niederschläge; Bleisalze bringen einen geringen Niederschlag, wahrscheinlich von basischem, in Essigsäure löslichem Salz hervor. In Gegenwart von Ammoniak fallen nach Zusatz von Ba-, Ca- oder Pb-salzen zur Lösung des Kaliumsalzes, basische Salze nieder. Das Salz ist identisch mit dem bei Destillation von Monosulfooxydiphenylsaurem Kalium erhaltenen.

Wird Oxydiphenyl (3 Th.) mit 4 Th. Salpetersäure (sp. Gew. 1, 2) gelinde erwärmt, so schmilzt es, wobei sich zwei Producte bilden, Mono- und Dinitrooxydiphenyl. Mit Wasserdämpfen geht blos das erstere über, was zur Trennung benutzt wird. Mononitrooxydiphenyl $C_{12} H_8 (NO_2) OH$ (Schmelzp. 67°) krystallisirt in citronengelben Prismen oder Blättchen mit einspringenden Winkeln, sublimirt von 110° an, ist leicht löslich in Aether, Weingeist, löslich in kohlensauren Alkalien ohne Kohlensäureentwickelung zu unbeständigen rothen Verbindungen, welche beim Trocknen, theilweise beim Lösen in Wasser Mononitrooxydiphenyl regeneriren; der Kaliumverbindung wird ersteres selbst bei Gegenwart von Potasche durch Aether entzogen.

Binitrooxydiphenyl $C_{12} H_7 (NO_2)_2 OH$ (Schmelzp. 154°) krystallisirt in goldgelben Blättchen oder verlängerten Tafeln, welche in Aether, Alcohol und Benzol schwer löslich sind und mit Potaschelösung erwärmt ein schwer lösliches Kaliumsalz $C_{12} H_7 (NO_2)_2 OK + 2 H_2 O$ liefern; letzteres krystallisirt in ringförmig gewundenen Blättchen.

Hr. F. Flavitzky hat Aluminium auf wasserfreies Zinkchlorid in der Hitze einwirken lassen und dabei die nach der Gleichung

$$3 Zn Cl_2 + 2 Al = 2 Al Cl_3 + 3 Zn$$

berechnete Menge Zink als Regulus erhalten. Auf wasserfreies

Magnesiumchlorid wirkt Aluminium nicht ein. Ausserdem hat Hr. F. gefunden, dass die Verbindung $Al\,Na\,Cl_4$ durch Wasser zersetzt wird.

Hr. N. Mentschutkin macht eine vorläufige Mittheilung über eine von ihm unternommene Untersuchung der Parabansäure. Zunächst hat Hr. M. gefunden, dass Parabansäure Salze zu liefern im Stande sei, obwohl unter etwas ungewöhnlichen Bedingungen. So wird das Kaliumsalz $C_2\,HKN_2\,O_3$ als fein krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn eine Lösung von Parabansäure in absolutem Alcohol mit Kaliumaethylat versetzt wird. Mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht, liefert das Salz rhombische Prismen von oxalursaurem Kalium. Dasselbe lässt sich vom Natrium- und Ammoniumsalz sagen. Letzteres dissociirt in trockenem Zustande im Luftbade erhitzt vollständig in Ammoniak und Parabansäure; im zugeschmolzenen Rohr in einer Ammoniakatmosphäre wird es bei 100° fast vollständig in das isomere Oxaluramid umgewandelt. Die erwähnten Facta lassen den Verfasser die Ansicht, Parabansäure sei ein substituirter Harnstoff, für unrichtig ansprechen; eher liesse sich in derselben ein Analogon der Cyansäure erblicken. Da diese Untersuchung einen neuen Gesichtskreis über einige Harnsäurederivate zu eröffnen scheint, so möchte sich Hr. M. das Recht vorbehalten Alloxan und Barbitursäure in der nämlichen Richtung zu studiren.

Hr. A. Buttlerow und B. Gorjainow theilen eine Thatsache mit, die auch von praktischer Bedeutung sein dürfte; nämlich, dass Aethylen bei 160—170° vollständig von concentrirter Schwefelsäure absorbirt werde. Sie nehmen an, dass auch in dem bekannten Experiment von Berthelot die Absorption zum Theil von durch Reibung hervorgerufener Wärme bedingt sei.

Frl. A. Wolkow hat auf Buttlerow's Isocrotylaether 1procentige Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren bei 150—160° einwirken lassen und in dem Reactionsproducte eine grössere Quantität Aceton nachgewiesen als der Isocrotylgruppe entspricht.

Hr. Ivanow-Gajevsky hat bei Oxydation von Curcumin mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Terephtalsäure erhalten. Rosocyanin enthält kein Bor und liefert beim Schmelzen mit Aetzkali Paraoxybenzoësäure.

Hr. Hemilian hat Sulfobuttersäure durch Einwirkung von $SO_3\,HCl$ auf Buttersäure bei 145° erhalten. Durch das Bleisalz gereinigt und im luftleeren Raum über Schwefelsäure getrocknet stellt sie einen unkrystallinischen hygroscopischen Syrup dar. Die Salze, das Calciumsalz ausgenommen, sind in Weingeist unlöslich; können gut krystallisirt erhalten werden. Das Ba-Salz krystallisirt in rhombischen Tafeln; das Ag-Salz wird aus Wasser in Nadeln erhalten; das Ca-Salz krystallisirt aus weingeistiger Lösung beim Versetzen mit Aether.

Hr. P. Kurbatow hat bei Einwirkung von Jodaethyl auf schwefligsaures Silber nicht Schwefligsäureaether, sondern den Aether der Aethylsulfonsäure $S(C_2H_5)O(C_3H_5O)$, welcher bei 205—208° siedet, erhalten

---

67. A. Henninger, aus Paris 24. Februar 1873.

Akademie, Sitzung vom 10. Februar.

Hr. Des Cloizeaux, auf den Amblygonit und Montebrasit zurückkommend, erklärt diese Mineralien für zwei verschiedene Species, obwohl von sehr naher Zusammensetzung. Bei einem Amblygonit von Montebras hat er durch Spalten die Fundamentalform erhalten und gemessen:

$\infty'P : \infty P' = 151^0 4'$; $OP : \infty P = 105^0 44'$; $OP : \infty P' = 95^0 20'$; $'\breve{P}'\infty : \infty'P = 96^0 15'$; $'\breve{P}'\infty : \infty P' = 99^0 14'$. Die Ebene der optischen Axen liegt in dem spitzen Winkel von OP und $\infty'P$; scheinbare Neigung derselben in Oel = 52°47′ — 55°40′. Zusammensetzung nach der Analyse des Hrn. Pisani:

$Fl = 10.40$; $P_2O_5 = 46.85$; $Al_2O_3 = 37.60$; $Li_2O = 9.60$; $Na_2O = 0.59$; $H_2O = 0.14$. Summe 105.18. Vol. Gew. = 3.076.

Hr. S. de Luca hat Stalagmite der grossen Fumarole der Solfatare von Pouzzoles analysirt und folgende Resultate erhalten:

$SO_3 = 20.7$; $SO_2 = 3.6$; $As_2O_3 = 1.5$; $Al_2O_3 = 7.9$; $CaO = 6.9$; $(NH_4)_2O = 5.3$; $Cl = 1.5$; $FeO = 1.4$; $SiO_2 = 0.8$; $H_2O = 27.8$; (P_2O_5, MgO, K_2O, Na_2O etc.) = 22.7.

Hr. Bourgoin legt seine Arbeit über die Einwirkung von Brom auf Bibrombernsteinsäure vor; ich habe derselben schon Erwähnung gethan.

Akademie, Sitzung vom 17. Februar.

Hr. A. Colley hat die Acetochlorhydrose $C_6H_7O(C_2H_3O_2)_4Cl$ aus Glucose und Chloracetyl bereitet, mit abgekühlter rauchender Salpetersäure behandelt und dabei das Chlor einfach durch NO_3 ersetzt, folglich eine Tetracetomononitrose $C_6H_7O(C_2H_3O_2)_4(NO_3)$ erhalten. Die Bereitung dieser Verbindung ist mit Schwierigkeiten verbunden, und sie kann nur bei genauer Innehaltung einer Reihe von Bedingungen, welche Hr. Colley ausführlich angiebt, mit Erfolg durchgeführt werden. Die Tetracetomononitrose bildet schöne, farblose schiefe Prismen, welche in Wasser unauflöslich, in Alkohol und Aether dagegen löslich sind. Sie schmilzt bei 145° und explodirt weder durch höheres Erhitzen noch durch Stoss. Spec. Gew. bei 18° = 1.3487; sie ist rechts drehend $(\alpha)g = +159^0$. Wasser und Alko-

hol verseifen sie bei 100° unter Rückbildung von Glucose; durch Reductionsmittel wird Ammoniak abgespalten.

Herr Lefranc hat vor ungefähr 3 Jahren aus der Wurzel von *Atractylis gummifera* L. eine natürliche dreibasische Sulfosäure, die Atractylsäure $C_{30}H_{54}S_2O_{18}$ gewonnen. Er hat jetzt die Spaltungsproducte dieser Säure unter dem Einfluss der Alkalien und alkalischen Erden untersucht: es wird zuerst Valeriansäure abgespalten unter gleichzeitiger Bildung von β-Atractylsäure $C_{20}H_{38}S_2O_{16}$.

$$\underset{\text{Kaliumatractylat.}}{C_{30}H_{51}K_3S_2O_{18}} + 2KHO + 2C_5H_9KO_4 + \underset{\text{Kalium-}\beta\text{-Atractylat.}}{C_{20}H_{35}K_3S_2O_{16}}$$

Die β-Atractylsäure ist ebenfalls dreibasisch; unter weiterer Einwirkung von Alkalien zerfällt sie in Schwefelsäure und Atractylin:

$$C_{20}H_{38}S_2O_{16} + 4KHO = \underset{\text{Atractylin}}{C_{20}H_{30}O_6} + 2SK_2O_4 + 6H^2O.$$

Das Atractylin bildet eine gummiartige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, in Aether unlösliche Substanz. Es liefert mit den Alkalien und Erden in Wasser lösliche Verbindungen, und scheint dem Salicin analog zu sein. Kali spaltet es seinerseits in krystallisirtes Atractyligenin und einen zuckerartigen Körper.

Die HH. Schützenberger und Ch. Riesler haben ihre Untersuchungen über die Bestimmung des Sauerstoffs mittelst Natriumhydrosulfit fortgesetzt. 1 Mol. dieses Salzes verbraucht 1 Atom freien Sauerstoff und geht in Sulfit über. Wird dagegen ein Kupfersalz zur Oxydation angewendet, so nehmen 2 Mol. des Salzes nur 1 Atom Sauerstoff auf unter gleichzeitiger Bildung einer Thionsäure.

Sie führen alle Titrationen in einem Strome von Wasserstoff aus; wenn es sich um Bestimmung von in einer Flüssigkeit gelöstem Sauerstoff handelt, bringen sie zuerst eine abgemessene und im Ueberschuss anzuwendende Menge des Hydrosulfits in das Gefäss, setzen erst dann die fragliche Flüssigkeit hinzu und titriren den Ueberschuss des Reductionsmittels mit Indigolösung.

Auf diese Weise wird die Diffusion des Sauerstoffs in dem Wasserstoffstrome vermieden.

Die HH. Schützenberger und Riesler haben diese Methode zur Bestimmung des Sauerstoffs im Blute angewendet; in diesem Falle setzen sie der Lösung eine gewisse Menge Kaolin zu, um die Farbeveränderungen leichter beobachten zu können.

100 CC. frischen an der Luft geschlagenen Ochsenblutes ergaben 88—90 CC. Sauerstoff; und von Sauerstoff mittelst der Quecksilberluftpumpe befreites Blut 50—52 CC. Sauerstoff.

Die Differenz ist 38—40 CC. während der ausgetriebene und direct gemessene Sauerstoff nur 19 CC. betrug. Der Sauerstoff des Blutes wirkt daher auf Hydrosulfit wie der Sauerstoff des Kupferoxyds

und nicht wie das freie Gas, d. h. 2 Mol. Hydrosulfit entsprechen 1 Atom Sauerstoff.

Die Zahl 90 muss daher durch 2 dividirt werden, so dass das Blut 45 CC. Sauerstoff enthält; das Oxydationsvermögen des Blutes ist folglich bedeutend grösser, als man bisher vorausgesetzt. Das reducirte Blut absorbirt an der Luft genau so viel Sauerstoff, als es vorher enthalten.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 21. Februar.

Hr. Schützenberger berichtet über die volumetrische Bestimmung des Sauerstoffs.

Hr. Franchimont theilt der Gesellschaft mit, dass die Bibrombernsteinsäure, durch Erhitzen von Brom, Bernsteinsäure und Wasser auf 130—140° dargestellt, ein Gemenge der beiden isomeren Bibrombernsteinsäuren zu sein scheint. Es lässt sich daraus durch oft wiederholtes Behandeln mit siedendem Wasser, wobei die Isobibrombernsteinsäure in Bromwasserstoff und eine der Brommaleïnsäuren zerfällt, die gewöhnliche Bibrombernsteinsäure rein erhalten.

Er hat weiter, durch Einwirkung des Aethers der vorgenannten Brommaleïnsäure auf Natriumacetatäther, eine Säure erhalten, welche ihren Eigenschaften nach Aconitsäure zu sein scheint. Auch mit dem monobromäpfelsauren Natrium hat er Versuche zur Synthese der Citronensäure angestellt und behält sich das weitere Studium dieser Reactionen vorläufig vor.

Die HH. Tomasi und Quesneville haben die Einwirkung von Zinkspähnen auf Chloracetyl bei gewöhnlicher Temperatur untersucht und dabei einen, nach passender Reinigung, hellbraunen amorphen Körper erhalten, der nach 4 übereinstimmenden Analysen im Mittel 70.35 C und 6.72 H enthält. Sie berechnen daraus die Formel $C_{16} H_{18} O_4$ (C = 70.07; H = 6.57) und erklären seine Bildung durch die Gleichung:

$$10 C_2 H_3 O Cl + 5 Zn = 5 Zn Cl_2 + C_{16} H_{18} O_4 + 2 H_2 O + 2 C_2 H_4 O_2$$

Die Verbindung $C_{16} H_{18} O_4$ ist in Wasser unlöslich, löst sich dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform, Essigsäureanhydrid, Salzsäure und Salpetersäure.

Hr. Riban hat die Versuche von Deville über die Einwirkung von Schwefelsäure auf Terpentinöl wieder aufgenommen. Nach achtmaliger Destillation mit abnehmender Menge Schwefelsäure ($\frac{1}{20} - \frac{1}{50}$ des angewendeten Terpentinöls) hat er eine Flüssigkeit erhalten, welche nicht mehr die Polarisationsebene ablenkt.

Dieselbe ist nicht homogen, sondern kann durch methodisches Fractioniren in 3 Produkte zerlegt werden. 1) Einen inactiven Kohlenwasserstoff $C_{10} H_{16}$, das Tereben, bei 155° siedend, welches

sich mit Salzsäure zu dem Chlorhydrat $C_{10}H_{16}HCl$ verbindet. Letzteres krystallisirt in grossen weissen, bei 124° schmelzenden Blättern, welche ebenfalls inactiv sind und durch Wasser oder verdünnten Alkohol schon in der Kälte in Salzsäure und krystallisirendes, bei 45° schmelzendes Camphen gespalten werden. Hr. Riban spricht sich noch nicht über die Identität oder Isomerie dieses Camphens mit dem von Berthelot aus.

Das mit dem Terebenchlorhydrat isomere Chlorhydrat des gewöhnlichen Terpentinöls ist im Gegentheile sehr beständig und wird selbst von siedendem Wasser nicht verändert.

Das Tereben bildet kein Bichlorhydrat.

2) Cymol, bei 175 — 177° siedend (bis zu 30% des Rohproduces). Zur völligen Reinigung behandelt man die zwischen 170—180° übergehenden Portionen mit Schwefelsäure, welche das Tereben polymerisirt. Die Bildung des Cymols aus $C_{10}H_{16}$ beruht auf einer Oxydation unter dem Einflusse der Schwefelsäure, und in der That entwickelt sich viel schwefelige Säure bei den Destillationen des Terpentinöls mit Schwefelsäure.

3) Zwischen 190—220° destillirt eine geringe Menge Flüssigkeit, welche Campher enthält. Beobachter Schmelzpunkt 169° statt 175°; die Substanz enthält noch Spuren flüssiger Produkte. Hr. Riban setzt diese Untersuchungen fort.

---

68. R. Gerstl, aus London den 1. März.

Die HH. Gladstone und Tribe haben die Einzelheiten ihrer Untersuchung über die Zerlegung von Jodäthyl mittelst Kupfer-bedeckten Zinkes und die dabei stattbabende Bildung von Zinkäthyl, welche Reaktionen früher schon in diesen Blättern erwähnt worden sind[1]), in der jüngsten Sitzung der Chemischen Gesellschaft zur Mittheilung gebracht. Da Zinkäthyl heutzutage ein ziemlich viel gebrauchtes Reagens in den Laboratorien ist, und das neue Verfahren zu seiner Bereitung weit einfacher als das übliche ist, so dürfte eine etwas längere Beschreibung der von Gladstone und Tribe angestellten Versuche nicht ohne Interesse sein.

Das in den Experimenten verwendete Kupfer-Zink wurde durch Eintauchen von Zinkfolie in eine, ungefähr 1 pCt. Salz enthaltende Lösung von Kupfervitriol und Liegenlassen in derselben bis die blaue Farbe verschwunden, präparirt. Es wurde dann durch Waschen mit Alkohol und mit Aether und schliessliches Erhitzen in einem Strome von Kohlensäure getrocknet.

---

[1]) Diese Berichte V, 299.

Uebergiesst man solch ein Kupfer-Zink-Element mit Jodäthyl und erhitzt im Wasserbade, so tritt lebhafte Gasentwicklung ein, und es entsteht eine ziemliche Menge eines krystallinischen Körpers, der das Aussehen von Frankland's Jodäthylzink besitzt und bei gelindem Erwärmen zu Zinkäthyl und Jodzink aufbricht. Das Zinkäthyl wurde durch einen Strom trockener Kohlensäure aus dem Operationskölbchen in einen mit Wasser gefüllten Becher übergeführt, das hier durch die eintretende Zersetzung niederfallende Zinkoxyd in Salzsäure gelöst, aus dieser Lösung durch kohlensaures Natron niedergeschlagen und gewogen. Das Resultat von fünf gesonderten Versuchen war folgendes:

Versuch.	Menge des verwendeten $C_2 H_5 J$.	Dauer der Reaction.	Menge des erhaltenen Zn O	Entsprechende Menge von $C_4 H_{10} Zn$.
A	9.5 Grm.	15 Minuten	1.523 Grm.	2.31 Grm.
B	- -	30 -	1.346 -	2.04 -
C	- -	45 -	1.208 -	1.83 -
D	- -	25 -	1.348 -	2.04 -
E	- -	26 -	1.728 -	2.61 -

Die A, D und E bezeichneten Experimente wurden unter gewöhnlichem Atmosphärendrucke ausgeführt, und sie ergaben das beste Resultat, sowohl in Bezug auf die Menge des gelieferten Zinkäthyls, als auch Schnelligkeit der Reaktion betreffend; die Versuche B und C wurden unter einem Drucke von ein bis zwei Zoll Quecksilber angestellt, Die 9.5 Grm. Jodäthyl entsprechende theoretische Menge von Zinkäthyl ist 3.74 Grm., — soweit erscheint die Darstellung von Zinkäthyl nach eben beschriebener Weise als eine recht vortheilhafte.

Wie vorhin erwähnt worden, entwickelt sich neben dem Jodäthylzink eine nicht unbedeutende Menge von Gas. Um zu erfahren, ob dieses bei einer niedrigern Temperatur minder reichlich entstehen und in Folge dessen sich mehr Jodäthylzink bilden würde, wurden Versuche bei 50 gemacht, allein der Verlauf der Reaction war bei dieser Temperatur ein äusserst zögernder, und es ist schwer festzustellen, wann die Zersetzung des Jodäthyls beendigt ist. Um bezüglich dieses letzteren Punktes sicher zu sein, wurde in einem, bei 50° begonnenen Experimente gegen das Ende der Operation etwas mehr erhitzt. Die zum Versuch genommenen 9.5 Grm. Jodäthyl geben 2.5 Grm. Zinkäthyl (berechnet aus dem erhaltenen Zinkoxyd), d. h. bloss zwei drittel der theoretisch möglichen Quantität. Woher rührte nun der Verlust dieser 33 pCt.? Die Vermuthung lag nahe, dass das Jodäthylzink beim Erhitzen nicht geradezu in Jodzink und Zinkäthyl

zerfalle. Es wurde daher der, bei der Zersetzung des Jodäthyls durch Kupfer-Zink entstehende krystallinische Körper — das muthmassliche Jodäthylzink — in einer Kohlensäure-Atmosphäre allmählig bis auf 85° erhitzt. Schon bei 75° wurde er flüssig und bei etwas gesteigerter Tem- gab er ziemlich plötzlich Zinkäthyl ab unter gleichzeitiger reichlicher Entbindung eines brennbaren Gases, und mit Zurücklassung einer kleinen Menge einer schwarzen Substanz. Das Gas war allem Anscheine nach ein Gemisch von gleichen Theilen Aethylen und Aethylwasserstoff. Diese Gase wurden bekanntlich auch von Frankland in seiner Untersuchung über die Wirkung von Zink auf Jodäthyl in zugeschmolzenen, höherer Temperatur ausgesetzten, Röhren gefunden und ihre Entstehung von ihm der Reaction zwischen Jodäthyl und Jodäthylzink zugeschrieben. Gegenwärtige Untersuchung bot gute Gelegenheit diese Ansicht durch ein direktes Experiment zu prüfen. Eine Lösung von Jodäthylzink in Jodäthyl wurde für anderthalb Stunden im Wasserbade erhitzt und nachher noch höherer Temperatur ausgesetzt, — es traten die genannten Gase nicht auf. Freilich schliesst dies die Möglichkeit nicht aus, dass die von Frankland vermuthete Reaction, obgleich nicht statthabend unter gewöhnlichem Atmosphärendrucke, immerhin in zugeschmolzenen Röhren eintreten kann.

Die Frage, ob der krystallinische Körper eine Verbindung von Jodäthyl mit Zink, $C_2 H_5 J$ Zn, oder von Jodzink mit Zinkäthyl, $(C_2 H_5)_2$ Zn Zn J_2, sei, beantworten die Verfasser mit einer Entscheidung für die letztere Ansicht. Jhre Gründe dafür sind: erstens, weil die Spaltung einer binären Verbindung specielle Funktion eines Electro-Elementes wäre; zweitens, weil stets etwas Zinkäthyl der krystallinischen Substanz beigemischt gefunden wird, selbst wenn die Operation bei sehr niedriger Temperatur statt hat; drittens, weil Zinkäthyl sich leicht mit trockenem Jodäthyl zu einem krystallinischen Körper verbindet, der das Aussehen der fraglichen Combination besitzt und bei ungefähr derselben Temperatur schmilzt.

Ein specieller Versuch, ob Zink für sich allein unter den hier beschriebenen Umständen Jodäthyl zu zerlegen vermöge, fiel verneinend aus.

Weitere Experimente mit dem kupferbelegten Zink betrafen die Wirkung desselben auf Jodäthyl mit Wasser und auf Jodäthyl mit Alkohol. Frankland hatte gefunden, dass unter Druck aus Jodäthyl, dem etwas Wasser beigemengt ist, durch Zink Aethylwasserstoff abgeschieden wird. Das Kupfer-Zink hatte gleichen Erfolg, und zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur (14°), und die Ausbeute erreichte beinahe die Höhe der theoretischen Zahlen. Das Aethylhydrür war übrigens mit einer sehr kleinen Menge freien Wasserstoffs vermischt

Wurde das Jodäthyl mit Alkohol, statt mit Wasser. versetzt, so entstand gleichfalls Aethylwasserstoff, allein die Menge desselben war

geringer als im ersteren Falle; auch musste man die Temperatur anfänglich auf etwa 20° bringen, um die Reaction einzuleiten; im Verlaufe der Einwirkung stieg freilich die Wärme so hoch, dass der Operationskolben kühl gesetzt werden musste. Das hier gebildete Gas war ganz reiner Aethylwasserstoff. Es wurde, so wie das aus Jodäthyl und Wasser gewonnene, durch die bekannten Reactionen und durch die Analyse nach Bunsen's Methode identificirt.

Die andern Mittheilungen in der Sitzung vom 20. v. M. waren:

„Ueber Aurin" von Dale und Schorlemmer. Der unter den Bezeichnungen Aurin, Rosolsäure, Corallin, im Handel vorkommende Farbstoff wird durch Behandlung des gewöhnlichen Phenols mit Oxal- und Schwefelsäure gewonnen. Um es zu reinigen, löst man es in Alkohol, setzt zur Lösung alkoholischen Ammoniak, zerlegt den entstandenen krystallinischen Niederschlag durch Kochen mit einer verdünnten Säure und lässt das so befreite Aurin aus Essigsäure krystallisiren. Es bildet glänzende Nadeln von der Farbe der Chromsäure und hält Wasser- und Essigsäure hartnäckig zurück, und ebenso Salzsäure, wenn es aus dieser herauskrystallisirt. Mit Schwefelsäure geht Aurin eine aus zwei Molekülen Aurin und einen Molekül Schwefligsäure bestehende krystallinische Verbindung ein, welche im durchfallenden Lichte roth, im Auffallenden grün erscheint. Es wurden ferner Verbindungen des Aurins mit den doppeltschwefelsauren Alkalien dargestellt. Behandelt man eine alkalische Lösung des Farbstoffes mit Zinkstaub, so bildet sich Leucaurin, $C_{21} H_{18} O_3$ oder möglicherweise $C_{20} H_{16} O_3$, welches durch Einwirkung von Chloracetyl drei Acetyle an die Stelle von drei Wasserstoffen aufnimmt und so Triacetylleucaurin bildet. In ähnlicher Weise wird auch ein Tribenzoylabkömmling gewonnen. Es ist erwähnenswerth, dass das aus chemisch reinem Phenol bereitete Aurin nicht die Eigenschaft besitzt, Essig- und Salzsäure in seinen Krystallen zurückzuhalten. Die Formel dieses Aurins ist $C_{20} H_{14} O_3$, während die Zusammensetzung des aus commerziellem Phenol dargestellten Aurins mit der Formel $C_{21} H_{16} O_3$ übereinstimmt.

„Ueber Ammoniak und organische Stoffe in der Atmosphäre" von A. H. Smee. Verfasser hatte einige weitere Experimente mit seiner Kaltdestillations-Methode[1]) angestellt. Er bestimmte unter Anderm den Gehalt der Luft in Spitälern, Stallungen u. s. w. an obigen Bestandtheilen.

„Ueber festes Stickoxydul," von T. Wills. Leitet man einen geschwinden Luftstrom durch das flüssig gemachte Gas, oder lässt man die unter Druck gehaltene Flüssigkeit aus einer engen Röhre entweichen, so erhält man eine weisse, schneeförmige Masse.

---

[1]) Diese Berichte V, 989.

Aus den Meetings der *Royal Society* im v. M. dürfte bloss eine Mittheilung von Dr. Guthrie über einige das Verhältniss von Electricität zu Wärme illustrirende Versuche wied rzugeben sein. Bringt man in die Inductionsdistanz eines electrischen Körpers einen erhitzten, electrisch neutralen Körper, so wird die Electricität des Erstern schnell und vollständig entladen. Diese Neigung, Electricität abzugeben, wächst mit der Nähe und der Temperaturgrade des neutralen Körpers; doch hat in manchen Fällen die Natur des Materiales Einfluss auf dieses Phänomen. Die Erscheinung zeigt sich auch bei verschiedenen Flammen. Dr. Guthrie nimmt die Existenz einer electrischen Coercitivkraft an, um diese Vorgänge zu erklären.

In einer der jüngsten Sitzungen der *Society of Telegraph Engineers* wurde eine interessante Beobachtung angekündigt. Im Laufe von Experimenten, in denen es sich darum handelte, einen electrisch höchst widerstandsfähigen Körper zu finden, machte Herr W. Smith die Wahrnehmung, dass Selen, wenn gegen alles Licht geschützt, viel widerstandsfähiger ist, als wenn dem Lichte ausgesetzt. Die Empfindlichkeit des Selens in dieser Beziehung ist so gross, dass es genügt, mit der flachen Hand zwischen einer in einen Strom eingefügten Selenstange und einem mehrere Fuss von derselben placirten Gaslichte hindurchzustreichen, um eine Verminderung der Leitungsfähigkeit, resp. Vermehrung der Resistenz, zu beobachten. Um die Temperatureinflüsse auszuschliessen, war die das Selen enthaltende Glasröhre während der Experimente in Wasser gelegen.

---

69. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

799. M. Benson, London. (Für H. F. Honell, Saint Catharine, Canada.) „Reinigung von Mineralölen."

Datirt 16. März 1872.

Das Verfahren bezweckt insbesondere die weitere Verarbeitung der in den gewöhnlichen Destillationsprocessen von Petroleum sich ergebenden Rückstände. Es besteht in Erhitzen dieser Theere mit gewissen Chemikalien — die Specification giebt nicht die mindeste Andeutung über deren Natur — unter stetigem Umrühren und Absetzenlassen; sodann Behandeln der von den gröberen Unreinigkeiten befreiten Masse mit kochendem Wasser ebenfalls unter fleissigem Umrühren, und schliesslich Stehenlassen der Flüssigkeit behufs vollständiger Fällung.

801. E. Laporte und C. D. Fontaine, Brüssel. „Beizen von Taback."

Datirt 16. März 1872. P. P.

Reine Carbolsäure wird eine kurze Zeit mit Wasser aufgekocht, von der erhaltenen Lösung setzt man 10 bis 20 Tropfen zu je einer Gallone kalten Wassers, und in einem so zubereiteteten Bade lässt man die Tabacksblätter eine Stunde lang liegen, worauf selbe dann allmälig getrocknet werden. Durch diese Präparation soll der Taback einige seiner schädlichen Eigenschaften verlieren.

800. F. W. Gerhard, Wolverhampton, und J. Light jun., Bradley, Engl. „Eisen- und Stahlfabrikation."

Datirt 16. März 1872.

Eisenhammerschlag, oder Eisenerze, oder ein Gemenge beider wird mit Pech und Kalkmilch, oder auch kohlensaurem Kalke zu einer plastischen Masse angerührt und diese zu Ziegeln geformt. Die Ziegeln werden nach dem Trocknen oder auch Backen in kleinen Oefen mittelst eingeleiteten Kohlenoxydes reducirt. Um Schmiedeeisen zu gewinnen werden folgende Proportionen angerathen:

77 Theile Eisenhammerschlag,
11½ - Bitumen,
11½ - kohlensaurer Kalk,
oder 78 - Eisenerz (Hämatit oder Magnetit),
18½ - Bitumen,
18½ - Kalk.

Für die Stahlbereitung wird der plastischen Masse 1 bis 5 pCt. Manganoxyd zugesetzt.

Handelt es sich um die Darstellung von Gusseisen, so soll eine Mischung von

70 Theilen Hammerschlag, oder Erz,
12½ - kohlensaurem Kalk,
10 - Bitumen,
7½ - Holzkohle, oder sonst einer Kohlenart

ein gutes Material liefern.

802. M. Benson, London. (Für M. P. Hayes, Seaforth, Canada.) „Verdampfungsgefässe."

Datirt 16. März 1872.

Die zum Eindampfen der Salzsoole dienenden Pfannen werden mit doppelten Wänden umgeben, um Wärmeverlust durch Strahlung zu vermeiden. Zwischen den Wänden sind Röhren eingelegt, und die Soole passirt durch diese Röhren bevor sie in die Pfannen kommt. Der von der innern bis zur äussern Wand sich erstreckende Rand der Pfanne hat eine Aufwärtsneigung von 60°.

804. L. A. und J. Brode, Glasgow. „Substitut für Holz, Pappendeckel u. dergl."

Datirt 16. März 1872. P. P.

Holzstaub, mit oder ohne etwas Torf, wird mittelst Kleisters zu einem Teige angemacht, und der Teig in irgend eine gewünschte Form modellirt.

812. E. Gibou, L. Dusart und C. Bardy, Paris. „Umwandlung von Stärke in Zucker."

Datirt 18. März 1872.

Anstatt Stärkemehl, Cellulose etc. in offenen Gefässen mit verdünnten Säuren zu behandeln, wird diese Operation in geschlossenen Cylindern unter einem Druck von 3 bis 4 Atmosphären ausgeführt. Die Mengverhältnisse sind: 1 Cub.-Meter Wasser und 2 Kilogr. Schwefelsäure auf 2000 Kilogr. trockne Stärke. Die Operation dauert ein bis zwei Stunden. Will man einen dichten Syrup erhalten, so braucht man nur die Menge des Wassers zu vermindern. Statt Schwefelsäure mag auch eine andere Säure verwandt werden, doch eignet sich erstere besonders gut für die Gewinnung von trocknem Gummi.

Der Vortheil dieses Verfahrens besteht in der Gewinnung des gewünschten Produktes in einer einzigen Operation, da weder Concentration, resp. Eindampfen zur Trockne, noch auch — in Folge der Reinheit des Produktes — Filtration nöthig sind.

817. G. H. O. Hedley, Wolverhampton. „Entzündliches Material."

Datirt 19. März 1872. P. P.

Holzstäbchen mit einer aus Harz und Kohlenstaub, oder Ziegelmehl, oder Sand bestehenden Mischung überzogen

827. J. H. Johnson, London. (Für E. A. A. Lamarre, Paris.) „Mischungen für Signalfeuerwerk."

Datirt 19. März 1872. P. P.

Um deutlich gefärbte Lichter für Signalfeuerwerke zu erhalten, werden die folgenden Vorschriften gegeben:

Für weisses Licht	100	Theile	chlorsaures Kali,
	10	-	Schwefelantimon,
	15	-	gekochtes Leinsaamenöl.
Für rothes Licht	50	-	chlorsaures Kali,
	50	-	salpetersauren Strontian,
	5	-	Holzkohle

und so viel Leinsamenöl, als erforderlich um die Masse zu kneten.

Für grünes Licht	50	Theile	chlorsaures Kali,
	50	-	salpetersauren Baryt,
	5	-	Holzkohle

und Leinöl wie vorher.

Als Specialität in diesen Angaben wird das Leinsamenöl reclamirt, das übrigens durch Terpentinöl oder ein Harz ersetzt werden mag.

831. A. Pye-Smith und C. Ribbans, Greenwich. „Wärme nicht leitende Composition."

Datirt 19. März 1872.

Um Dampfkessel, Dampfröhren etc. gegen Abkühlung zu schützen, werden folgende Compositionen für Ueberzüge vorgeschlagen:

1½	Centner	Töpferthon,
24	Pfunde	Holzsägestaub,
12	-	feine Hobelspäne,
2½	-	Kuhhaare,
18	-	Theer,
18	-	Wasserglas, sp. Gew. 1.7,
5	Pinten	Creosot,

oder

1½	Centner	Thon,
24	Pfunde	Korkstaub,
4	-	Kuhhaare,
18	-	Theer,
25	-	Wasserglas, sp. Gew. 1.7,
10	-	Kreide,
5	-	rohe Seife,
7	Pinten	Creosot.

Als Umhüllung für Wasserleitungsröhren (kaltes Wasser) soll folgende Mischung vortheilhafter sein:

1¾	Centner	Thon,
28	Pfunde	Holzsägemehl,
28	-	feine Hobelspäne,
4	-	Kuhhaare,
20	-	Natronsilicat, sp. Gew. 1.7
30	-	Theer,
10	-	Kreide,
20	-	kohlensauren Kalk. (gepulv. Kalkstein),
6	-	Seife,
10	Pinten	Creosot

und etwas warmes Wasser.

835. **N. Prada, Trebbin bei Berlin. „Präservirung thierischer Substanzen."**

Datirt 19. März 1872.

Essigsäure oder Lösung eines Acetats wird in die Blutgefässe eines geschlachteten Thieres, am besten sogleich nach der Tödtung, injicirt. Nach einer anderen Methode wird die zu bewahrende thierische Substanz einige Zeit in den genannten Flüssigkeiten weichen gelassen. Dem Acetatbade mag auch etwas Gelatine beigemengt werden.

836. **D. Nicoll, London. „Wasserdichte und flammensichere Composition."**

Datirt 19. März 1872.

Die wasserdicht und flammensicher zu machenden Gewebe werden in ein Bad aus 6 Theilen Alaun, ½ Borax, 1 Natronwolframat und 1 Dextrin in Seifenwasser getaucht, nach sorgfältigem Umschwenken darin herausgenommen, bei 100° getrocknet und nachher gebürstet. Das Dextrin soll ein besseres Anhaften der Salze an dem Gewebe bewerkstelligen.

Wünscht man ein Gespinnst blos gegen Wasser zu schützen, so ersetzt man das wolframsaure Natron durch noch mehr Borax.

---

70. Titelübersicht der in den neuesten chemischen Journalen veröffentlichten Aufsätze (18. Februar bis 3. März.)

I. Annalen der Chemie und Pharmacie.

(Bd. 166. Heft 2.)

Hlasiwetz, H. und Kachler, J. Ueber einige Derivate der Sulfocarbaminsäure.
Berthelot, M. Bildung von Acetylen durch die dunkle Entladung.
Boettger, Rud. und Petersen, Th. Ueber einige Stickstoffverbindungen des Anthrachinons.
Carnelly, Thomas. Ueber die Vanadate des Thalliums.
Grimshaw, Harry. Ueber Aethylamyl.
Schorlemmer, C. Ueber die Heptane des Steinöls.
Mauthner, Jul. Beiträge zur Kenntniss des Neurins.
Jagn, Nic. Bemerkung über meine Wasserluftpumpe.
Hinterberger, Fr. Ueber das Excretin.

II. Polytechnisches Journal von Dingler.

(Bd. 207. Heft 3.)

Morrel, T. Ueber die Bestimmung des Schwefels im Stabeisen und Stahl.
Sire, G. Ueber einen Apparat mit constantem Niveau zur Pipetten-Füllung bei der Silberprobe auf nassem Wege.
Sanstadt, E. Ueber die Gegenwart des Goldes im Meerwasser.
Morgan, W. Bemerkungen zu der Abhandlung von Unger über den Ultramarin.
Lorscheid, J. Ueber die Rothfärbung des Bleiweiss.
Patera, A. Untersuchung zweier feuerfester Thone aus dem Moräutscher Thale in Krain.
Seelhorst, G. Ueber Phosphore (Leuchtsteine).
Jean, F. Ueber die chemische Analyse der Seifen.
Smith, Watson. Ueber die Destillation des Holzes.
Videky, L. Der Asphalt, seine Gewinnung, Bereitung und Verwendung in der Technik.
Houzeau, A. Ueber die Bestimmung des im Leuchtgase enthaltenen Ammoniaks.
Wanklyn, J. A. Ueber die Wirkung poröser Filter.

III. Neues Repertorium für Pharmacie.

(1873. Heft 2.)

Flückinger, F. A. Zur Nachweisung des Curarins.
Brigel, G. Chemische Untersuchung der Schwefelquellen von Lostorf im Solothurn'schen Jura.
Hanbury, Daniel. Ueber die Manna von Calabrien.
Kraus, C. Eine Modification der Fehling'schen Traubenzuckerbestimmung.

IV. Archiv für Pharmacie.

(1873. Jan. Febr.)

Stein, W. Ueber die Molecular- und Körperfarbe der Metalle, insbesondere des Goldes, und über die blaue Verbindung des Schwefels mit Schwefelsäure.
Ficinus, Oscar. Ueber Krystallisiren der Chromsäure.
Albers, J. F. Ueber den Wassergehalt des im Handel vorkommenden schwefelsauren Chinins.
Lehmann, Joh. Zur Untersuchung des Jodkalium und Bromkalium.
Weppen, Herrm. Beitrag zur chemischen Kenntniss des Rhizoma veratri albi L.
Reichardt, E. 1) Chemische Untersuchung einiger Eisenwasser. 2) Ueber eine jodhaltige Quelle auf Java.
Ludwig, H. Notizen über Igasursäure.

V. Annales des Mines.

(7ème série T. II, 4. livrais. d. 1872.)

Gruner, M. L. Etudes sur les hauts fourneaux.
Bernolet, M. A. Note sur la préparation mécanique et la carbonisation de la houille à l'étranger et en France.
Henwood, William Jory. Remarques sur les gisements métallifères du Cornwall.

Bulletin de la Société Chimique.

No. 4. (Febr. 20.)

Bourgoin. Action du brome sur l'acide dibromosuccinique.
Schützenberger et Risler. Dosage de l'oxygène libre ou dissous.
Berthelot. Statique des dissolutions salines.
Berthelot. Production de l'acide propionique au moyen de l'oxyde de carbone.

Im jüngst erschienenen Monatsbericht der Berliner Academie (November 1872) ist keine chemische Abhandlung enthalten, desgleichen in den Archives des sciences phys. et nat. (15. Fevr. 1873.)

Nächste Sitzung: Montag, 10. März.

Berichtigungen:

Diese Ber. V, No. 20. S. 1104, Z. 18 v. o. lies: „wird, geringe Mengen Gas" statt: „wird, Mengen Gas".
No. 1. S. 44, Z. 5. v. u. lies: „8190/1870" statt: „8170/1871".

Sitzung vom 10. März 1873.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Gewählt werden:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

Prof. Herm. Munk, Hohenzollern-Strasse 7,

Prof. N. Pringsheim, Mitglied der Academie der Wissenschaften, Bendler-Strasse 13,

Feer, James, } Universitäts-Laboratorium;
Mc. Hugh, }

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

E. Hepp, } Assistenten am Chem. Laboratorium
Richard Pfeiffer, } zu Strassburg (Elsass),

Aug. Eberwein, Dirigent der Türkischrothfärberei von J. P. Bamberg, in der Oede bei Barmen,

Dr. Th. v. Fritzsche, Fabrikbesitzer in Frankfurt a./M.,

Fr. Traumüller, } in Giessen,
Dr. Ad. Oeser, }

Prof. W. Morkownikoff, in Odessa,

Dr. Buri, Privatdocent in Bern.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

1) Berichte über die Verhandlungen der K. Sächs. Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig. 1871. IV, V, VI, VII. 1872. I, II.
2) Gmelin-Kraut: Lehrbuch der Chemie. Bd. I. Abtheilung I.
3) Henry: *Recherches sur les dérivés étherés des alcools et des acides polyatomiques.*

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch

1) Zeitschrift für analyt. Chem. 1872. IV.
2) Chemisches Centralblatt. 1873. 9.
3) Polytechnisches Journal v. Dingler. Bd. 207. 4.
4) Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. 1873. 3.
5) Deutsche Industriezeitung. 1873. 10.

6) Annalen der Landwirthschaft. 1873. 16—19.
7) *Bulletin de l'Académie des sciences de Belgique. 1873. II.*
8) *Moniteur scientifique. 1873. III.*
9) *Comptes rendus. 1873. 4. 5. 7. 8.*
10) *Revue scientifique. Mars 1873.*
11) Archiv für Pharmacie. (Jan. u. Febr.).

Der Präsident theilt mit, dass der Vorstand beschlossen habe, ein Beileidsschreiben an die Wittwe seines verstorbenen Mitgliedes Dr. C. Knop zu erlassen und fordert die anwesenden Vorstandsmitglieder auf, dasselbe zu unterzeichnen.

Mittheilungen.

71. W. Weith: Beziehungen zwischen aromatischen Senfölen und Cyanüren.

(Eingegangen am 4. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ueberführung von Cyanphenyl in Phenylsenföl resp. Sulfocarbanilid. Vergleicht man die Struktur der Cyanüre mit der der Senföle und berücksichtigt man die grosse Reactionsfähigkeit der ersteren, so liegt der Gedanke nahe, die Gleichung:

$$\underset{\text{Cyanür.}}{R.NC} + S = \underset{\text{Senföl.}}{R.NCS}$$

experimentell zu realisiren. Ich habe mich zunächst mit der Phenylreihe beschäftigt und, um die lästige Bereitung des Cyanphenyls zu umgehen, bei einem vorläufigen Versuche Schwefel auf Cyanphenyl im Entstehungszustande d. h. auf eine Mischung von Anilin, Chloroform und alkoholischem Kalihydrat einwirken lassen. Bei der Gegenwart von Anilin konnte natürlich nicht Phenylsenföl als solches erwartet werden, es war vielmehr anzunehmen, dass sich beide Körper sofort zu Sulfocarbanilid vereinigen würden. Diese Voraussetzung bestätigte sich vollkommen. Nach 2—3stündigem gelindem Erhitzen obiger Mischung mit überschüssigen Schwefelblumen und Eingiessen der Reactionsmasse in Wasser war kaum ein Geruch nach Cyanphenyl bemerkbar. Die ausgeschiedene schwere ölige Flüssigkeit wurde durch verdünnte Salzsäure von unverändertem Anilin, durch Erwärmen von Chloroform befreit. Die hierauf erstarrende Masse gab beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol die charakteristischen Blättchen des Sulfocarbanilids. Schmelzpunkt (übereinstimmend mit anderweitig dargestelltem) 144°, Schwefelgehalt 14.40 pCt. ber. 14.03 pCt. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure spaltete sich das so erhaltene Sulfocarbanilid in Phenylsenföl (Siedep. 222°) und Anilin.

Bei weiteren Versuchen wurde durch Einwirkung von Chloroform und Kalihydrat auf Anilin und fractionirte Destillation zunächst eine Mischung von Anilin und Cyanphenyl dargestellt, die zwischen 150 und 182° überging. Mit derselben wurde überschüssiger Schwefel und wenig Kalihydrat in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade war der betäubende Cyanürgeruch völlig verschwunden; beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer blättrigen Krystallmasse. Durch Eingiessen in salzsaures Wasser und Umkrystallisiren des Ausgeschiedenen konnte auch hier Sulfocarbanilid mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften erhalten werden. Schmelzpunkt 144°. Schwefelgehalt 14.15 pCt. Die salzsaure Flüssigkeit enthielt eine noch nicht näher untersuchte feste Base, die in Bezug auf Löslichkeitsverhältnisse, Krystallisation aus Ligroin u. s. w. mit dem Triphenylguanidin übereinstimmte.

Bei den beschriebenen Versuchen war es immer in leicht annektirbarer Form (als Kaliumpolysulfuret) vorhandener Schwefel, der an das Cyanphenyl addirt wurde; es war noch zu entscheiden, ob auch gewöhnlicher Schwefel zu dieser Reaction fähig sei. Zu dem Zweck wurde ein Theil der Mischung von Cyanphenyl und Anilin mit säurefreien Schwefelblumen bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Sehr bald war der überwältigende Geruch des Phenylcyanürs verschwunden, an seiner Stelle machte sich deutlicher Bittermandelgeruch bemerkbar (Benzonitril?) Die beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse wurde wie oben gereinigt und lieferte eine beträchtliche Menge blättriger Krystalle, die nach Schwefelgehalt (14.2 pCt. und Schmelzpunkt (144°) reines Sulfocarbanilid waren. Durch rauchende Salzsäure konnten sie in Anilin und Phenylsenföl gespalten werden.

Diese Bildungsweise des Sulfocarbanilids findet ihren Ausdruck in den Gleichungen:

$$\underset{\text{Cyanphenyl.}}{C_6H_5.NC} + S = \underset{\text{Phenylsenföl.}}{C_6H_5.N.CS}$$

$$\underset{\text{Phenylsenföl.}}{C_6H_5.NCS} + \underset{\text{Anilin.}}{C_6H_5.NH_2} = \underset{\text{Sulfocarbanilid.}}{CS\left\langle\begin{matrix} N\left\langle\begin{matrix} H \\ C_6H_5 \end{matrix}\right. \\ N\left\langle\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\right. \end{matrix}\right.}$$

Ein Versuch anilinfreies Cyanphenyl durch Schwefelzufuhr direct in Phenylsenföl überzuführen, ergab ein, in Bezug auf Ausbeute, nicht ganz befriedigendes Resultat und zwar offenbar deshalb, weil bei der Trennung von Anilin und Cyanphenyl durch Oxalsäure der grösste Theil des letzteren zerstört wurde. Immerhin wurden durch Destillation des Reactionsproduktes mit Wasserdämpfen Oeltröpfchen erhalten,

die deutlichen Phenylsenfölgeruch besassen, und deren ätherische Lösung mit in Aether gelöstem Anilin Blättchen von Sulfocarbanilid lieferte, die den richtigen Schmelzpunkt besassen.

Sulfocarbtoluid aus Cyantolyl. Lässt man statt Anilin unter sonst gleichen Bedingungen Toluidin mit Chloroform, alkoholischer Kalilösung und Schwefel reagiren, so entsteht Sulfocarbtoluid. Die Ausbeute war, abgesehen von unveränderten Toluidin, nahezu die theoretische. Das zweimal umkrystallisirte Sulfocarbtoluid besass die charakteristische Krystallform und enthielt 12.68 pCt. Schwefel (ber. 12.5 pCt.) Der Schmelzpunkt dagegen wurde etwas zu niedrig (bei 164°) gefunden. Zur weiteren Identificirung wurde der Sulfoharnstoff durch zweistündiges Erhitzen mit conc. Salzsäure auf 150° in Tolylsenföl und Toluidin zerlegt. Ersteres, durch Destillation mit Wasserdämpfen gereinigt, besass den charakteristischen Anisgeruch, krystallisirte in langen Nadeln, die bei 26—27° schmolzen und kochte bei 237°. Durch Zusammenbringen alkoholischer Lösung des erhaltenen Tolylsenföls und Toluidins konnte prächtig krystallisirendes Sulfocarbtoluid regenerirt worden, das nun den richtigen Schmelzpunkt (173°) besass.

Die leichte Addirbarkeit des Schwefels an die Cyanüre regt zu Versuchen an über das Verhalten anderer Elemente z. B. des Phosphors, auch dürfte es vielleicht gelingen Atomgruppen mit den Cyanüren direkt zu vereinigen.

Benzonitril und Schwefel. Obgleich der Versuch kein positives Resultat versprach, habe ich doch, des Vergleiches wegen, auch auf Benzonitril Schwefel einwirken lassen. Es fand durchaus keine Einwirkung, weder Addition noch Substitution statt, der Schwefel löste sich beim Erhitzen auf und krystallisirte nach dem Erkalten wieder aus. Nach einstündigem Sieden von Benzonitril mit Schwefel wurde abdestillirt, das Destillat enthielt kaum nachweisbare Spuren von Schwefel, alle Eigenschaften, Geruch, völlig constanter Siedepunkt (191°) etc. waren die des reinen Benzonitrils.

Entschweflung des Phenylsenföls. Die Relation zwischen den Senfölen und Cyanüren veranlasste mich weiter die Umkehr der obigen Reaction zu versuchen, um so durch Entschweflung der Senföle zu den Cyanüren zu gelangen. Unter Anwendung des von Merz und mir[1]) angegebenen Verfahrens kann in der That dem Phenylsenföl der Schwefel vollständig entzogen werden, bei der Reaction geht indessen das zunächst entstehende Cyanphenyl in das isomere Benzonitril über.

Erhitzt man Phenylsenföl mit viel überschüssigem Kupferpulver unter Rückfluss im Oelbade, so beginnt die Reaction schon unter dem

[1]) V. Merz und W. Weith Zeitschrift f. Chem. N. F. 4, 609.

Siedepunkt (bei etwa 180—200°). Die Entschweflung giebt sich durch die Schwärzung des Kupfers zu erkennen, gleichzeitig tritt der intensive Geruch des Cyanphenyls auf. Nach einstündigem Sieden ist die Entschweflung fast vollständig; das abdestillirte Reactionsprodukt lieferte nach einmaliger Rectification über Kupferpulver ein vollständig schwefelfreies Destillat. Dasselbe besass nicht mehr den Geruch des Cyanphenyls, dagegen den der bitteren Mandeln. Bei der fractionirten Destillation ging die Hauptmasse bei 191° über, das Thermometer stieg dann rasch auf etwa 230°, bei welcher Temperatur eine dicke, krystallinisch erstarrende Masse destillirte. Die bei 191° siedende Flüssigkeit stellte ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel dar, das prononcirten Bittermandelgeruch besass, sie hatte überhaupt alle Eigenschaften des reinen Benzonitrils, was durch einen Vergleich dieses Präparates mit nach der Methode von Merz gewonnenem Benzonitril festgestellt werden konnte. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung entwickelten sich Ströme von Ammoniak, und aus der Lauge konnte Benzoesäure in üblicher Weise abgeschieden werden. Die so erhaltene Säure sublimirte unter Verbreitung des charakteristischen Geruches in breiten Nadeln, welche alle Eigenschaften und Reactionen der Benzoesäure zeigten. Der Schmelzpunkt der durch Destillation mit Wasserdampf gereinigten Säure lag bei 120°. Das bei 130° getrocknete Bariumsalz enthielt 35.88 pCt. Ba (Bariumbenzoat verlangt 36.14 pCt.) — Die Ausbeute an Benzonitril aus Phenylsenföl war eine sehr befriedigende. Das Nitril entsteht bei dieser Reaction offenbar durch eine Umlagerung des zunächst sich bildenden Cyanphenyls.

Ueberführung von Cyanphenyl in Benzonitril. Gautier[1]) hat war bereits die Umwandlung der Cyanüre der Fettreihe in die Nitrile, unter dem Einfluss der Wärme, wenn auch nicht bewiesen, so doch wahrscheinlich gemacht, dennoch blieb noch zu constatiren übrig, dass auch das Cyanphenyl sich wirklich bei höherer Temperatur in Benzonitril verwandelt. Zu dem Ende wurde nach der Hofmann'schen Methode dargestelltes und durch Destillation möglichst von Anilin befreites Cyanphenyl 2—3 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 200 -220° erhitzt. Nach dem Erkalten fand sich eine beträchtliche Menge dunkel gefärbter nadlicher Krystalle vor, der Röhreninhalt besass nicht mehr den Geruch des Cyanphenyls, dagegen den des Benzonitrils. Beim Destilliren der Reactionsmasse mit Wasserdampf ging ein fast farbloses Oel über, das aus einem Gemisch von Anilin und Benzonitril bestand. Durch verdünnte Schwefelsäure wurde ersteres entfernt, und bei nochmaliger Destillation das Benzonitril in reinem Zustand erhalten. Siedepunkt 191°. Die durch Ver-

[1]) Gautier Ann. Chem. u. Pharm. 146, S. 128.

seifen daraus erhaltene Säure schmolz bei 119°, war überhaupt nach Eigenschaften und Reactionen identisch mit Benzoesäure. — Auch beim Erhitzen von noch anilinhaltigem Cyanphenyl in offenem Gefässe, unter Rückfluss, fand die Umwandlung des Cyanphenyls in Benzonitril statt. — Was die Ausbeute an Benzonitril anbetrifft, so liess sie sich wegen des Anilingehaltes des angewandten Cyanürs nicht genau controliren, sie war aber immerhin nicht sehr beträchtlich, weitaus das Hauptprodukt der Reaction bildeten die erwähnten Krystalle, die, ebenso wie die bei der Entschweflung des Phenylsenföls entstandenen, wahrscheinlich identisch sind mit dem Körper, den Hofmann[1]) bei der Destillation des Cyanphenyls erhielt.

Nach diesen Versuchen findet die Einwirkung des Kupfers auf Phenylsenföl ihren Ausdruck in den Gleichungen:

$$\underset{\text{Phenylsenföl.}}{C_6H_5.NCS} + 2Cu = Cu_2S + \underset{\text{Cyanphenyl.}}{C_6H_5.NC}$$

$$\underset{\text{Cyanphenyl.}}{C_6H_5.NC} = \underset{\text{Benzonitril.}}{C_6H_5.CN}$$

Durch vorläufige Versuche habe ich festgestellt, dass auch andere Senföle beim Erhitzen mit Kupfer Schwefel verlieren; inwieweit die Entschweflung der Senföle und die Umwandlung der Cyanüre in Nitrile sich zur Synthese der letzteren eignet, werde ich durch spätere Versuche zu entscheiden suchen.

Zürich, Februar 1873.

---

72. Rud. Fittig: Ueber den Phenylpropylalkohol.

(Eingegangen am 10. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In Gemeinschaft mit Hrn. Rud. Krügener untersuchte ich vor einiger Zeit das Produkt, welches durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine erwärmte wässrige Lösung von Zimmtalkohol entsteht. Es gelang uns, daraus einen zwischen 165 und 170° siedenden Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Allylbenzols C^9H^{10} abzuscheiden, welcher sich mit Brom unter Zischen, und bei vorsichtigem Zusatz von Brom, ohne dass sich eine Spur von Bromwasserstoff entwickelt, zu einer Verbindung $C^9H^{10}Br^2$ vereinigt, welche in Alkohol leicht löslich ist und daraus in grossen, völlig farblosen Blättern krystallisirt, daren Schmelzpunkt bei 66°.5 liegt. Diese Versuche, welche am Schluss des vorigen Semesters abgebrochen werden mussten, sind vor kurzem von Hrn. Leop. Bügheimer auf meine Veranlassung fortgesetzt worden. Dabei hat Hr. Büg-

[1]) A. W. Hofmann Ann. Chem. Pharm. 144, S. 118.

heimer zunächst gefunden, dass sich neben Allylbenzol ein bei 234—235° constant siedender Alkohol bildet, welcher, in wenig Eisessig gelöst, bei vorsichtiger Oxydation mit etwas weniger als der berechneten Menge von Chromsäure-Anhydrid in Hydrozimmtsäure verwandelt wird, und demnach der zu dieser Säure gehörende Alkohol $C^9H^{12}O = C^6H^5CH^2CH^2CH^2OH$ ist. Die Schwierigkeit, grössere Quantitäten von reinem Zimmtalkohol zu erhalten, hat bis jetzt ein gründliches Studium des gleichzeitig entstehenden Allylbenzols unmöglich gemacht. Wir werden später darüber genauere Mittheilung machen. Die Bildung desselben scheint nicht ohne Interesse zu sein. Es ist kaum anzunehmen, dass es seine Entstehung der Einwirkung der sehr verdünnten wässrigen Natronlauge auf den Zimmtalkohol verdankt, viel wahrscheinlicher ist es, dass die Reaction nach der Gleichung

$$C^6H^5\cdots CH{=}{=}CH\cdots CH^2OH + 2H =$$
$$C^6H^5\cdots CH{=}{=}CH\cdots CH^3 + H_2O$$

verläuft d. h. dass dabei Wasserstoff im *status nascendi* an die Stelle der Hydroxylgruppe des Alkohols tritt. — Dem so gebildeten Allylbenzol würde dann eine andere Constitution als demjenigen zukommen, welches durch direkte Einführung der Allylgruppe in das Benzol mittelst Jodallyl entstehen würde. Es lag mir daran, diese Vermuthung durch das Experiment zu prüfen, allein wie auch immer die Versuche modificirt wurden, es ist mir bis jetzt auf keine Weise gelungen, vom Benzol ausgehend, ein Allylbenzol synthetisch darzustellen.

Bei der Darstellung von reinem Zimmtalkohol durch fractionirte Destillation des käuflichen, aus Storax gewonnenen Alkohols hat Hr. Bügheimer noch eine interessante mit dieser Untersuchung im engsten Zusammenhang stehende Beobachtung gemacht. Es ist bekannt, dass in diesem rohen Alkohol niedriger siedende Alkohole enthalten sind, die die Abscheidung von reinem krystallisirten Zimmtalkohol ausserordentlich erschweren. Laubenheimer hat vor kurzem darin den Benzylalkohol nachgewiesen (Ann. Ch. Pharm. 164, 289) und Analysen von einigen höher siedenden Produkten gemacht, welche indess, wie er selbst bemerkt, keinen Schluss auf das Vorkommen bestimmter Alkohole gestatten. Herr Bügheimer fand, dass eine ausserordentlich grosse Quantität davon zwischen 233 und 236° übergeht, und dass sich aus diesem Destillat mit Leichtigkeit ein bei 235° siedender Alkohol isoliren lässt, welcher identisch mit dem oben erwähnten Phenylpropylalkohol ist. Die Analyse desselben ergab Zahlen, welche hinreichend scharf mit der Formel $C^9H^{12}O$ übereinstimmen und jeder Zweifel an seiner Zusammensetzung wurde dadurch beseitigt, dass er bei der Oxydation mit etwas weniger als der berechneten Menge Chromsäure chemisch reine Hydrozimmtsäure

gab, der nicht die geringste Menge einer fremden Säure beigemengt war. Bemerkenswerth ist die grosse Menge, die von diesem Alkohol in dem käuflichen Zimmtalkohol enthalten ist. In unserm Präparate, welches aus der Fabrik von Dr. Marquart stammt, überragte die Quantität desselben bei weitem die des Zimmtalkohols, mehr als 50 pCt. bestanden aus Phenylpropylalkohol.

Es kann wohl mit Sicherheit angenommen werden, dass das, was von einigen Chemikern früher als die flüssige Modifikation des Styrons bezeichnet wurde, Phenylpropylalkohol oder ein Gemenge von diesem mit Zimmtalkohol war. Ziemlich rein scheint Scharling diesen Alkohol unter den Händen gehabt zu haben. Sein Styracon, welches bei 230° siedete und welches allgemein von den Chemikern für unreinen Zimmtalkohol gehalten wurde, obwohl Scharling selbst dasselbe ausdrücklich als verschieden von Toel's Styron bezeichnet hatte, war offenbar im Wesentlichen Phenylpropylalkohol. — Laubenheimer hat ebenfalls zwischen 230 und 234° siedende Produkte analysirt, dabei aber unrichtige, um etwa 1 pCt. Kohlenstoff zu niedrige Resultate erhalten.

Herr Bügheimer ist mit dem näheren Studium dieses Alkohols und des Allylbenzols beschäftigt und wird später darüber berichten.

Tübingen, den 8. März 1873.

---

73. Jac. V. Janowsky: Beitrag zur Kenntniss des Arsenwasserstoffs.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des deutschen Polytechnicums zu Prag; eingegangen am 11. März.)

Das Arsenwasserstoffgas zeichnet sich vor vielen anderen Gasen durch seine Unbeständigkeit in der Wärme, wie durch seine Zersetzbarkeit durch Säuren und einige neutrale Körper aus. Einige Versuche, die ich bei dem Studium des Arsenwasserstoffes in Bezug auf seine Spaltbarkeit anstellte, ergaben mir folgende Resultate: Lässt man Arsenwasserstoffgas in der Kälte auf Phosphortrichlorid einwirken, so resultirt ein rothbrauner Körper, der Analyse nach Phosphorarsen. Der Arsenwasserstoff wird am zweckmässigsten aus Arsennatrium entwickelt. Der Arsenwasserstoff muss vollkommen trocken angewendet werden, da sich bei Gegenwart von Wasser ein Sauerstoffhaltiger Körper bildet; auch ist es nöthig, die Luft in dem Apparate mit Wasserstoff zu verdrängen. — Der Prozess verläuft in der Art, dass sich Phosphorarsen (P As) und Salzsäure bilden $PCl_3 + AsH_3 = PAs + (HCl)_3$. Erwärmung ist zu vermeiden, da das Phosphorarsen sich theilweise bei höherer Temperatur (über 20° C.) mit der entweichenden Salzsäure verflüchtigt; leitet man das hierbei entweichende Gas

in einen erkälteten Ballon, so beschlägt sich dieser bald mit einem braunen Ueberzug von Phosphorarsen. Der in der Flüssigkeit entstandene Niederschlag von Phosphorarsen ist rasch von der überstehenden Flüssigkeit, die Salzsäure und überschüssiges Phosphortrichlorid enthält, zu trennen und im Kohlensäurestrome bei 70—80° C zu trocknen. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung.

	Berechnet.	Gefunden. I.	II.	III.
Arsen	70.76	70.53	70.61	70.04
Phosphor	29.24	29.11	28.87	—
	100.00	99.64	99.48	0.24 Chlor.

Die geringe Differenz bei Arsen und Phosphor erklärt sich aus dem Umstande, dass etwas Salzsäure zurück gehalten wird, die selbst bei stundenlangem Trocknen nicht entfernt werden kann.

Das Phosphorarsen bildet frisch gefällt ein hell rothbraunes, getrocknet ein dunkleres, glanzloses Pulver, welches von Wasser leicht angegriffen wird, ohne seine Farbe merklich zu ändern. — Alkohol, Aether, Chloroform lösen das Phosphorarsen nicht, Schwefelkohlenstoff nur in geringer Menge, Schwefelsäure und Salzsäure sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung, beim Erwärmen scheint sich etwas zu lösen. Concentrirte Salpetersäure oxydirt es unter Flammenerscheinung, verdünntere Säure löst es leichter beim Erwärmen zu Arsensäure und Phosphorsäure.

Die Analyse des Phosphorarsens ist wegen der energischen Einwirkung der Salpetersäure, wo etwas unzersetzter Arsenwasserstoff entweicht, im geschlossenen Raume vorzunehmen. Die bei der Darstellung mit der Salzsäure entweichenden Dämpfe der Verbindung bewirken selbst in kleinen Dosen Magenbeschwerden und einen tagelang anhaltenden Kopfschmerz.

Kalilauge, Ammoniak, Barytlösung zersetzen es schon in der Kälte, leichter noch beim Erhitzen in Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, phosphorige, arsenige Säure und metallisches Arsen. Bei längerem Erhitzen enthält die alkalische Lösung Phosphorsäure, sehr wenig arsenige Säure, und das meiste Arsen ist metallisch ausgeschieden.

An der Luft erhitzt verbrennt das Phosphorarsen zu arseniger Säure und Phosphorsäure; bei Abschluss der Luft oder im Kohlensäurestrome sublimirt zuerst Phosphor, dann Arsen; es zerlegt sich also beim Erhitzen. Was Landgrebe[1]) für Phosphorarsen hielt, das er durch Erhitzen von gleichen Theilen Arsen und Phosphor zur dunklen Rothgluth erhalten, war kein Phosphorarsen, sondern blos ein Gemenge beider Substanzen, das keine constante Zusammensetzung

[1]) Schweigger 60, S. 184.

besitzt. Auch durch Ueberleiten von Phosphordämpfen über mässig erhitztes Arsen erhielt ich keine constante Verbindung, ebensowenig wie durch Einwirkung von Arsennatrium auf Phosphortrichlorid, (da wahrscheinlich bei der heftigen Reaction die Verbindung wieder zersetzt wird), oder Phosphorcalcium auf Arsenchlorid.

Leicht entsteht aber Phosphorarsen beim Einleiten von Phosphorwasserstoff zu Arsenchlorid, jedoch eignet sich die Methode nicht so gut zur Darstellung des reinen Präparates, da das Arsenchlorid sich nur schwierig wegen seines hohen Siedepunktes vom Niederschlage trennen lässt.

Wie ich schon oben bemerkt habe, zersetzt sich das Phosphorarsen mit Wasser; das Resultat ist ein sauerstoffhaltiger Körper von constanter Zusammensetzung, es entsteht auch dann, wenn die zur Darstellung des Phosphorarsens angewendeten Substanzen nicht trocken waren.

Am besten aber erhält man ihn, wenn man das frischgefällte, noch unter der Mutterflüssigkeit befindliche Phosphorarsen mit Wasser behandelt, die ausgeschiedenen Flocken abfiltrirt und so lange auswäscht, bis die Chlorreaktion verschwunden ist. Das so erhaltene Präparat ist, wenn gut ausgewaschen wurde, chlorfrei (man zerlege es behufs der Prüfung auf Chlor mit Kaliumhydroxyd, da man mit Salpetersäure geringe Mengen von Chlor übersehen könnte).

Die Zusammensetzung, so weit aus der Analyse gefolgert werden kann, ist folgende:

Berechnet.			In pCt.	Gefunden.		
				a.	b.	c.
Arsen	As_3	225	70,53	70.82	71.26	69.55
Phosphor	P_2	62	19.44	20.25	20.10	18.74
Sauerstoff	O_2	32	10.03	—	—	—
		319	100.00			

Substanz c. enthielt noch Wasser, sie war bei 70° C getrocknet, a. b. bei 100° C.

Säuren mit Ausnahme von Salpetersäure wirken nicht merklich auf den Körper ein. Alkalien zersetzen ihn so wie das Phosphorarsen, nur wird hier schon in der Kälte viel metallisches Arsen ausgeschieden. Beim Erhitzen über 100° C. zersetzt er sich langsam, rasch bei 250° C. Ich kann bis jetzt aus der erhaltenen Formel keinen Schluss auf die Constitution dieses Körpers ziehen, da mir eine genügende Anzahl von Thatsachen dazu fehlt. — Wasserstoff konnte ich bis jetzt ebensowenig wie Wasser nachweisen. Die Substanz liefert weder an und für sich im Kohlensäurestrome noch mit chromsaurem Blei geglüht, Wasser. Wäre die Substanz nur feuchtes Phosphorarsen, was sie aus dem obenangeführten Grunde nicht sein kann, so müsste

doch das Verhältniss des Arsens zum Phosphor (75:31) sich gleich bleiben, es ist dies aber nicht der Fall: das Verhältniss ist unter allen Umständen, wenn auch die Substanz feucht ist, 3 × 75:2 × 31, also wie 3 As zu 2 P.

Im Anhange zum Phorphorarsen bemerke ich noch, dass Pelletier diese Verbindung durch Zusammenschmelzen von Phosphor mit Arsen unter Wasser erhalten haben wollte, was jedoch schon von Landgrebe bezweifelt wurde. Ich stellte auf diesem Wege diese von ihm erhaltene Substanz dar und erhielt ein Produkt, welches an Lösungsmittel, besonders Schwefelkohlenstoff, seinen Phosphor abgab.

Eine fernere Eigenschaft des Arsenwasserstoffs ist die, dass das Gas in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure und auch Salzsäure metallisches Arsen absetzt. Die Zersetzbarkeit durch Schwefelsäure wurde schon von Soubeiran bemerkt, jedoch nicht näher untersucht. Die braunen Flocken, die sich abscheiden, sind nicht fester Arsenwasserstoff, sondern metallisches Arsen; zugleich bildet sich eine geringe Menge schwefeliger Säure. Die Analyse der gut getrockneter Substanz ergiebt 99.63—99.81 Arsen; Wasserstoff konnte nicht darin nachgewiesen werden. In so fein vertheiltem Zustande löst sich das Arsen beim Erwärmen in der darüber stehenden Flüssigkeit zu arseniger Säure auf, wobei schweflige Säure frei wird.

Salzsäure verhält sich ebenso; deutlich tritt diese Reaction ein, wenn man in einen Ballon getrennt Arsenwasserstoff und feuchtes Salzsäuregas einströmen lässt; es bilden sich braune Wolken von Arsen, die sich an der Wandung des Ballons als metallisch glänzender Ueberzug ansetzen; diese Reaction ist nicht analog der Phosphorwasserstoffreaction, denn dieses Gas bildet mit Salzsäure gelbe Flocken von festem Phosphorwasserstoff (P_2H).

Interessant ist auch die Spaltung des Arsenwasserstoffs in Berührung mit Arsentrichlorid; dabei fällt Arsen nieder, und Salzsäure wird gebildet: $AsCl_3 + AsH_3 = 2As + 3HCl$. Es ist dies ein Beweis für die Unbeständigkeit der Arsenverbindungen, und man ersieht daraus, dass das Anziehungsvermögen zweier Atome Arsen im Molekül grösser ist als die Affinität zwischen dem Arsen und Chloratom resp. Wasserstoffatom, (dieser Fall ist ein Analogon der Spaltung des Phosphorwasserstoffs durch Phosphortrichlorid) daraus erhellt auch, warum das Arsen schwer von Salzsäuregas und kaum von Salzsäurewasser angegriffen wird.

Wie ich schon oben bemerkt, entwickelte ich mir das Arsenwasserstoffgas aus Arsennatrium; diese Methode liefert das relativ reinste Arsenwasserstoffgas, jedoch muss das Arsennatrium durch Erhitzen von Natrium in Arsenwasserstoff, welcher aus arsenhaltigem Zink dazu entwickelt werden kann, dargestellt werden. Bei der Zersetzung mit Wasser oder besser mit sehr verdünnten Säuren erhält

man eine grosse Ausbeute an Arsenwasserstoff, welcher sehr wenig freien Wasserstoff beigemengt enthält. — Obzwar diese Methode sehr mühselig und gefährlich ist, so ist sie doch der Entwickelung des Arsenwasserstoffs aus Arsenhaltigem Zink vorzuziehen, wenn es sich um reines Gas handelt. — Auch ist die Ausbeute an Arsenwasserstoff bei der letzteren Methode viel geringer, da das meiste Arsen metallisch zurückbleibt.

Schliesslich will ich noch etwas über den sogenannten festen Arsenwasserstoff bemerken. — Alle Rückstände die bei der Auflösung von Arsenmetallen in Säuren erhalten werden, hat man für festen Arsenwasserstoff angesehen; in der Regel ist dies nicht richtig, da die Rückstände entweder metallisches Arsen oder bei den Alkalimetallen Arsen mit wenig Arsenwasserstoff (fest) gemischt sind; eine Ausnahme hievon machen die constanten Kalium- oder Natriumverbindungen, die durch Glühen der genannten Metalle im Arsenwasserstoffstrome erhalten werden; diese liefern bei der Einwirkung von Wasser neben reichlichem gasförmigen Arsenwasserstoff einen braunen sammtartigen Rückstand, der mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet Arsenwasserstoff von der Formel AsH liefert.

	Berechnet.		Gefunden.				
75	As	98.98	98.72	98.65	—	—	—
1	H	1.32	—	—	1.04	1.51	1.13
76		100.00					

Bei diesen Versuchen ist grosse Vorsicht nöthig, da das Arsennatrium schon an feuchter Luft reichlich Arsenwasserstoff entwickelt. Alle anderen Gemenge von Arsen mit Natrium liefern neben AsH Arsen. Arsenzink mit Säuren behandelt hinterlässt Arsen, welches zinkhaltig ist, jedoch scheint das Gemenge keine constante Zusammensetzung zu besitzen.

Prag, im März 1873.

---

74. A. Baeyer: Ueber die Verbindungen der Aldehyde und Alkohole mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen. Vierte Mittheilung.

(Eingegangen am 11. März.)

I. Formaldehyd und aromatische Kohlenwasserstoffe.

Bei den in der vorigen Mittheilung[1]) beschriebenen Condensationen des Formaldehydes mit aromatischen Kohlenwasserstoffen konnte anstatt des reinen Aldehydes die Essigsäureverbindung desselben an-

[1]) Diese Ber. V, S. 1094.

gewendet werden, weil die concentrirte Schwefelsäure die Essigsäure schon in der Kälte abspaltet. Es hat sich nun gezeigt, dass das Acetal des Formaldehydes, das Methylal, ebenso wirkt und schon in der Kälte ein Verhalten zeigt, welches es wahrscheinlich macht, dass der Aldehyd durch die concentrirte Schwefelsäure in Freiheit gesetzt wird, etwa nach folgender Gleichung:

$$CH_2(OCH_3)_2 + 2SO_4H_2 = CH_2O + CH_2O + 2SO_4CH_3.H.$$

Dabei tritt aber weder gasförmiger noch fester Formaldehyd auf, vermuthlich weil sich eine Verbindung desselben mit Schwefelsäure bildet, entsprechend dem Chloralsulfat, mit dessen Untersuchung Hr. Grabowski beschäftigt ist. Erwärmt man die Mischung von Methylal und concentrirter Schwefelsäure, so entwickelt sich der stechende Geruch des Aldehyds, und es bildet sich ein Sublimat von der festen Modifikation desselben.

Die Verbindungen des Formaldehydes werden durch dies Verhalten des Methylals viel leichter zugänglich gemacht, da man es nach Malaguti's Vorschrift durch Destillation von Holzgeist, Schwefelsäure und Braunstein pfundweise bereiten kann; ich bin daher auch im Stande gewesen, die in der vorigen Mittheilung angedeuteten Verbindungen desselben in grösseren Quantitäten zu bereiten und genauer zu studiren.

Formaldehyd und Benzol.

Ein Gemisch von 40 Grm. Methylal, 120 Grm. Benzol und 400 Grm. Eisessig wurde mit einem Gemenge von gleichen Volumen Eisessig und Schwefelsäure versetzt, bis sich der grösste Theil des Benzols als leichtere Schicht abgeschieden hatte, und dann 24 Stunden sich selbst überlassen. Zu der dunkelrothen Flüssigkeit wurden dann 2000 Grm. Schwefelsäure in zuerst kleinen, später grösseren Portionen unter sorgfältigem Abkühlen zugesetzt, die Masse nach einigen Stunden in Wasser gegossen, mit Aether durchgeschüttelt, und das ätherische Extract nach dem Abfiltriren von einer geringen Menge eines unlöslichen braunen Harzes der Destillation unterworfen. Hierbei wurden dreierlei Produkte erhalten:

1) Diphenylmethan, welches nach einmaligem Fraktioniren vollständig erstarrte und alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des nach Zincke dargestellten Benzylbenzols besitzt.

2) ein Kohlenwasserstoff, der bei einer höheren Temperatur überging und sofort zu einer Masse grosser Krystalle erstarrte. Beim Umkrystallisiren derselben aus Alkohol wurden anfangs auch grosse Krystalle erhalten, nach sechsmaliger Wiederholung dieser Operation schied sich der Körper aber in feinen weissen Blättchen aus, die auch bei Anwendung von ziemlich viel Alkohol die Flüssigkeit zu einer festen, weissen Masse erstarren liessen und bei 83—84° schmelzen. Es unterliegt demnach wohl keinem Zweifel, dass dieser Körper

identisch ist mit dem von Zincke[1]) jüngst als Kohlenwasserstoff I beschriebenen Produkte der Einwirkung von Benzylchlorür auf Benzol; ich beabsichtige daher denselben auch nicht weiter zu untersuchen, in der Voraussetzung, dass dies von Zincke geschehen wird.

3) ein noch höher siedender Kohlenwasserstoff, der undeutlich krystallinisch erstarrt, aus Alkohol in krümlichen Krystallen krystallisirt und daher wahrscheinlich ein Gemenge ist.

Vergleicht man nun das Ergebniss dieser Reaction mit dem Vorgang, welcher nach Zincke bei der Einwirkung des Benzylchlorür auf Benzol stattfindet; so stellt sich eine vollständige Uebereinstimmung heraus. Das erste Produkt ist in beiden Fällen Diphenylmethan:

$$C_6H_5CH_2Cl + C_6H_6 = CH_2(C_6H_5)_2 + HCl$$
$$CH_2O + 2C_6H_6 = CH_2(C_6H_5)_2 + H_2O.$$

Auch das unter 2) besprochene Gemenge scheint identisch mit dem höher siedenden Produkte der Zincke'schen Reaction zu sein, nur dass in unserem Falle der von diesem Chemiker mit I bezeichnete Kohlenwasserstoff zu überwiegen scheint, da derselbe viel leichter rein erhalten werden kann. Die Ausbeute ist ziemlich beträchtlich, aus den 40 Grm. Methylal wurden 15 Grm. reines Benzylbenzol und und 10 Grm. von dem reinen Kohlenwasserstoff I erhalten. Erinnert man sich ferner an die Bildung des Dimesitylmethans, welche nach folgender Gleichung stattfindet:

$$CH_2O + 2C_9H_{12} = CH_2(C_9H_{11})_2 + H_2O$$

so kann die Art und Weise der Einwirkung des Formaldehydes auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure als festgestellt betrachtet werden.

Formaldehyd und Diphenylmethan.

Von besonderem Interesse für die Untersuchung der Einwirkung des Formaldehydes auf Benzol war es, diesen Körper mit dem ersten Reactionsprodukt, dem Diphenylmethan, zusammenzubringen, um zu sehen, ob der daraus resultirende Körper unter den Nebenprodukten der ersten Reaktion vorhanden wäre. Diphenylmethan verbindet sich mit dem Formaldehyd unter ähnlichen Bedingungen, wie das Benzol, und liefert einen aus Alkohol in Blättchen krystallisirenden ungefähr bei 90° schmelzenden Kohlenwasserstoff, der verschieden von dem Kohlenwasserstoff I ist. Seine Formel kann wohl nur durch

$$C_6H_4 \begin{matrix} \cdots CH_2 \cdots \\ \cdots CH_2 \cdots \end{matrix} C_6H_4$$ oder durch

$$C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots C_6H_4 \cdots CH_2 \cdots C_6H_4 \cdots CH_2 \cdots C_6H_5$$

ausgedrückt werden; mir ist wegen des hohen Siedepunktes die letztere Formel wahrscheinlicher.

---

[1]) Diese Ber. VI, S. 119.

Formaldehyd und Diphenyl

geben einen aus Chloroform in kleinen Krystallen anschiessenden Kohlenwasserstoff, der in Arbeit ist.

Bemerkenswerth ist bei den besprochenen Reaktionen die Leichtigkeit, mit der der Formaldehyd in die verschiedenen Kohlenwasserstoffe eingreift, wodurch man gezwungen ist die Schwefelsäure mit viel Eisessig zu verdünnen, um die Bildung complicirter harzartiger Produkte zu vermeiden. Es gleicht hiernach die Wirkung des Formaldehydes bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure mehr dem Verhalten der wasserfreien Schwefelsäure als dem der englischen. Der Eintritt von Kohlenwasserstoffen in das Benzol beeinträchtigt die Reaktion nicht, soweit der Versuch angestellt werden konnte, die Substitution von einem Chlor oder Brom lässt sie langsamer verlaufen, Nitrobenzol, Anilin und chlorreichere Substitutionsprodukte, sowie Benzoesäure wirken nicht auf Formaldehyd.

II. Substitutionsprodukte des Aldehyds und aromatische Kohlenwasserstoffe.

Chloral und Benzol.

Die in der vorigen Mittheilung beschriebene Verbindung von Chloral und Benzol zersetzt sich beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung nach folgender Gleichung:

$$(C_6H_5)_2CHCCl_3 = (C_6H_5)_2C.CCl_2 + HCl$$

und giebt das Diphenyldichloräthylen, welches aus Alkohol in grossen, sehr flachen Prismen krystallisirt, die bei 80° schmelzen. Diese Reaction findet bei allen ähnlichen Verbindungen mit grosser Leichtigkeit statt.

Dichloraldehyd und Benzol.

Zur Darstellung dieser Verbindung vermischt man Dichlorcetal mit Benzol und Schwefelsäure. Der Körper krystallisirt sehr leicht und verhält sich ganz wie die Chloralverbindung. Bromacetal soll in derselben Weise behandelt werden. In Arbeit sind ferner noch folgende prachtvoll krystallisirende Verbindungen, die sich alle ganz ähnlich verhalten:

Toluol und Chloral,
Monochlorbenzol und Chloral,
Monobrombenzol und Chloral,
Benzol und Bromal.

Die Verbindung von Xylol und Chloral scheint nicht zu krystallisiren. Aldehyd und Acetal wirken nicht in der beschriebenen Weise, wahrscheinlich weil der Aldehyd zu schnell von der Schwefelsäure zersetzt wird.

Unter den kohlenstoffreicheren Aldehyden wirkt das Croton-

chloral ebenso wie Chloral unter Bildung einer ausgezeichnet schön krystallisirenden Substanz. Hiernach dürfte die Beständigkeit des Aldehydes gegen Schwefelsäure eine Bedingung für das Gelingen der Reaktion zu sein. Allein genügt diese Einschränkung jedoch nicht, da der phenylirte Formaldehyd, das heisst das Bittermandelöl gegen Schwefelsäure beständig ist, aber doch nicht oder nur sehr schwach auf das Benzol wirkt.

III. Alkohole und aromatische Kohlenwasserstoffe.

Die Alkohole vereinigen sich unter denselben Bedingungen mit den Kohlenwasserstoffen wie die Aldehyde und zwar mit besonderer Leichtigkeit der Allylalkohol. Bringt man Allylalkohol und Eisessig mit Benzol oder den Homologen desselben zusammen, so erhält man auf Zusatz von Schwefelsäure eine schmierige Masse, die bei der Destillation sehr hoch siedende nicht krystallisirbare Kohlenwasserstoffe liefert. Besonders glatt verhält sich das Mesitylen gegen Allylalkohol. Das Hauptprodukt ist ein dickflüssiger Kohlenwasserstoff, der etwa bei dem Siedepunkte des Quecksilbers übergeht. Daneben bildet sich ein fester aus Aceton krystallisirender in geringer Menge.

Aethyl- und Methylalkohol mit Benzol und Schwefelsäure gemischt, geben ähnliche hoch siedende flüssige Kohlenwasserstoffe, jedoch in nicht grosser Menge. Was den Vorgang bei diesen Reactionen betrifft, so liegt der Gedanke sehr nahe, dass er unter andern durch folgende Gleichung ausgedrückt werden könne.

$$C_6H_6 + 6CH_3OH = .C_6(CH_3)_6 + 6H_2O,$$

wodurch diese Reaktion der von Hofmann bei hohen Temperaturen beobachteten Bildung von Homologen des Anilins entsprechen würde. Da aber auch einige experimentelle Schwierigkeiten zu überwinden sind, so enthalte ich mich vorläufig einer bestimmten Aeusserung und möchte nur die Fortsetzung der Untersuchung in dieser Richtung ankündigen.

Strassburg, den 9. März 1873.

---

75. Julijan Grabowski: Ueber einige Naphtalin-Verbindungen.

(Eingegangen am 11. März.)

Nach den Untersuchungen von Hrn. Prof. A. Baeyer verbindet sich Chloral mit Benzol unter Wasser-Austritt und giebt Diphenyltrichloräthan. Naphtalin verhält sich, wie in folgendem gezeigt wird, ebenso.

Bringt man Chloral, Schwefelsäure und Naphtalin, bei gewöhnlicher Temperatur zusammen und sorgt für gehörige Abkühlung, so erstarrt das Gemisch bald zu einer ganz festen Masse, die mit warmem Wasser, bis zur Entfernung der Schwefelsäure ausgewaschen wird. Man bekommt so spröde weissliche Klumpen, die unter Wasser schmelzen, in Alkohol sehr schwer löslich sind, aber ziemlich leicht in Aether. Löst man diese Substanz in Aether, setzt Alkohol hinzu und lässt ruhig setzen, so krystallisirt sie in sechsseitigen dicken kleinen Tafeln, welche im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung besitzen: $C_{22} H_{15} Cl_3$ (ber. C 68.5; H 3.9; Cl. 27.6; gefunden C 68.2; H 4.0; Cl 27.4). Ihre Entstehung nach ist die Verbindung Dinaphtyltrichloräthan.

$$C Cl_3 CH (C_{10} H_7)_2.$$

Beim Kochen dieser Verbindung mit alkoholischer Kalilauge spaltet sich 1 Mol. Salzsäure ab, und es entsteht eine gelbliche Substanz, die aus heissem Anilin in spitzigen zu Gruppen vereinigten Krystallen auskrystallisirt, und im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $C_{22} H_{14} Cl_2$ besitzt, (ber. C 75.6; H 4.4; Cl 20.3; gefunden C 75.0; H 4.3; Cl 20.0). Es ist also ein dinaphtylirtes Dichloräthylen.

$$Cl Cl_2 C (C_{10} H_7)_2.$$

Diese Verbindung ist sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton, aber Anilin ist das einzige Lösungsmittel, aus dem es gut auskrystallisirt.

Strassburg, 9. März 1873.

---

76. Julijan Grabowski: Ueber die Einwirkung von Schwefelsäure auf Chloral.

(Eingegangen am 11. März.)

In Bezug auf das Verhalten des Chloral zu concentrirter Schwefelsäure war bisher bekannt, dass Chloral in der Kälte von Schwefelsäure nicht verändert, nach einiger Zeit aber in unlösliches Chloral übergeführt wird, und ferner, dass gewöhnliche oder rauchende Schwefelsäure bei höherer Temperatur Chloral in Chloralid verwandeln.

Die Chemiker, welche diese Reaction studirten, scheinen dabei vollständig übersehen zu haben, dass das Chloral sich mit grosser Leichtigkeit mit Schwefelsäure verbindet. Verfährt man zum Beispiel so wie Kekulé bei der Darstellung des Chloralids gethan und mischt Chloral mit rauchender Schwefelsäure, so bemerkt man dass die Flüssigkeit nach kurzer Zeit, bei Anwendung von stark rauchender Schwefelsäure sogleich, zu einer festen weissen, aus ziemlich grossen

Krystallen bestehenden Masse erstarrt, welche weder unlösliches Chloral noch Chloralid, sondern eine Verbindung von Chloral mit Schwefelsäure ist. Die Analyse des Körpers führte zu der Formel $C_8 H_6 Cl_{12} O_{11} S_2$. Diese Zusammensetzung entspricht einem Anhydrid des neutralen Sulfats des Chlorals

$$2 C_2 Cl_3 HO + SO_4 H_2 = C Cl_3 CH (OH) O SO_2 O CH (OH) C Cl_3$$

Denkt man sich, dass 2 Mol. dieses Körpers ein Wasser verlieren so gelangt man zu der Formel $C_8 H_6 Cl_{12} S_2 O_{11}$.

Die Verbindung wird von kaltem Wasser nicht verändert, zersetzt sich aber sehr leicht mit warmem Wasser, noch leichter mit Kalilauge unter Abspaltung von Schwefelsäure und Bildung von Chloral oder Zerzetzungsprodukten desselben. In Alkohol löst sie sich sehr leicht, zerfällt aber auch dabei in Schwefelsäure und Chloralalkoholat. In Aether löst sie sich sehr leicht und krystallisirt unverändert in Nadeln. Bei dem Erhitzen schmilzt sie zu einer Flüssigkeit, die sich in zwei Schichten trennt.

Die erstere scheint Schwefelsäure, die obere Chloral zu sein, bei weiterem Erhitzen findet Zerzetzung statt, es entwickelt sich Salzsäure, und nach dem Erkalten erstarrt die obere Schicht, die Chloralid zu sein scheint.

Leitet man die Dämpfe von rauchender Schwefelsäure in Chloral, so erstarrt dasselbe zu einer festen aus Nadeln bestehenden Masse, welche ebenfalls aus einer Verbindung der Schwefelsäure mit Chloral besteht, von der zuerst beschriebenen aber verschieden ist. Dieser Körper krystallisirt aus Alkohol, wie es scheint, ohne Zerzetung, während die andere Verbindung sich zersetzt; in kaltem Wasser ist sie unlöslich, mit warmem Wasser und Kalilauge zersetzt sie sich; für sich erhitzt schmilzt sie und giebt dabei wie der andere Körper zwei Schichten; bei weiterem Erhitzen entwickelt sich Salzsäure und es bleibt ein Oel zurück, das nicht erstarrt und durch Wasser nicht verändert wird. Die Zusammensetzung der Verbindung ist noch nicht sicher festgestellt (gefunden Cl 53.33 pCt. S 9.33 pCt.)

Ich bin augenblicklich beschäftigt, diese Untersuchungen, die ich auf Veranlassung des Hr. Prof. A. Baeyer unternommen habe, weiter fortzusetzen.

Strassburg, 9. März 1873.

---

77. Max Müller: Beiträge zur Kenntniss der Monochlorschwefelsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

Die innere Structur der von R. Williamson bei Gelegenheit seiner Arbeit über die Constitution der Säuren aufgefundenen Monochlorschwefelsäure SO_2HCl, ist, obgleich in neuerer Zeit vielfach damit gearbeitet wurde, noch immer nicht mit Sicherheit festgestellt.

Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefelsäurehydrat. Die Bildung zweier Schichten, wie dieses Baumstark[1]) angiebt, habe ich bei keiner Darstellung beobachten können[2]). Der nach der Destillation bleibende Rückstand besteht, wie ich in Uebereinstimmung mit St. Williams[3]) gefunden habe, aus Metaphosphorsäure. Die Bildung der Letzteren wird durch einen Versuch verständlich, welcher zeigte, dass 1 Mol. Phosphoroxychlorid mit 2 Mol. Schwefelsäurehydrat neben reichlicher Salzsäureentwicklung 2 Mol. Monochlorschwefelsäure und 1 Mol. Metaphosphorsäure lieferte. Man sieht ein, wesshalb bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefelsäurehydrat kein Phosphoroxychlorid im Destillat auftreten kann; den hierbei stattfindenden Vorgang muss man durch zwei Gleichungen interpretiren

$$PCl_5 H_2SO_4 = HClSO_3 + POCl_3 + HCl$$
$$POCl_3 + 2H_2SO_4 = 2HClSO_3 + PO_3H + HCl$$

Uebrigens ist diese Verbindung, wie auch schon R. Williamson nachwies, direct aus ihren Componenten darstellbar.

Trocknes Salzsäuregas wird von wasserfreier Schwefelsäure unter starker Wärmeentwicklung aufgenommen. Will man grössere Mengen auf diesem Wege darstellen, was immer geschehen muss, wenn man absolut reiner Substanz bedarf, so destillirt man zweckmässig ein Gemenge von Phosphorsäureanhydrid und rauchender Schwefelsäure im Salzsäurestrome.

Die nach beiden Methoden dargestellten Monochlorschwefelsäuren sind identisch.

Es wäre denkbar, dass, wenn man, wie dieses wohl als bewiesen erachtet werden darf, die Schwefelsäure als eine unsymmetrische Verbindung betrachtet, zwei isomere Monochlorschwefelsäuren existirten.

$$\begin{array}{l} Cl\text{--}S\text{--}O\text{---}O\text{---}OH \\ HO\text{---}S\text{--}O\text{---}O\text{---}Cl \end{array}$$

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. CXL, 75.

[2]) Die beste Ausbeute an reinem Produkt erhält man, wenn 400 gr. Phosphorpentachlorid zu 700 gr. mässig rauchender Schwefelsäure getragen werden. Die Ausbeute beträgt nach der Destillation c. 600 gr.

[3]) Zeitschr. Chem. 1869, 665.

Um zu entscheiden, welche Structur der auf den oben beschriebenen Wegen dargestellten Monochlorschwefelsäure zukommt, schien es mir nach vielfachen Versuchen, welche aber bisher noch zu keinem abgerundeten Resultat führten, am zweckmässigsten, die Salze und Aether einem genauerem Studium zu unterwerfen.

Die Salze werden leicht durch Einwirkung der freien Säure auf Chloride erhalten. Die Einwirkung erfolgt schon in der Kälte und ist von reichlicher Salzsäureentwicklung begleitet. Die Reindarstellung ist mit bedeutenden Schwierigkeiten verknüpft Mit Wasser zerfallen dieselben in Salzsäure und saures schwefelsaures Salz, mit Alkohol in Salzsäure und äthylschwefelsaures Salz. Für sich erhitzt, entweicht Chlor und schwefelige Säure, schwefelsaures Salz bleibt als Rückstand.

Versuche, durch Metalle das Chlor fortzunehmen und so, falls dasselbe an den Schwefel gebunden ist, durch Schwefelbindung zweier Moleküle Dithionsäure

$$\begin{matrix} S - - O - - O - - O - - H \\ S - - O - - O - - O - - H \end{matrix}$$

zu erhalten, blieben vorläufig noch ohne Erfolg.

Es lassen sich hieraus auf die Structur noch keine bestimmten Schlüsse ziehen; ich richtete desshalb meine Aufmerksamkeit dem Aether zu.

R. Williamson giebt an, denselben durch Erhitzen von Chloräthyl mit Schwefelsäureanhydrid erhalten zu haben. Es resultirt jedoch hier, wie dieses auch schon Armstrong beobachtete, eine Gemenge zweier Körper. Ich werde unten darauf zurückkommen.

Aethylen verbindet sich unter starker Wärmeentwicklung mit der Monochlorschwefelsäure; dieselbe vermehrt dabei das Volumen beträchtlich und nimmt eine dunkle Färbung an. Entweicht das Aethylen einige Zeit unabsorbirt, so kann man den Process als beendigt betrachten. Es gelingt so leicht, in einem Tage 500 gr. Säure vollständig zu sättigen.

Die erhaltene Flüssigkeit lässt sich nur im stark luftverdünnten Raume ohne Zersetzung destilliren. Bei einem Druck von ca. 100^{mm} geht bei 93—95° fast die ganze Menge über, während in der Retorte ein geringer, dunkel gefärbter Rückstand bleibt. Das Destillat, ein farbloses, leichtbewegliches, an feuchter Luft schwach rauchendes Liquidum besitzt einen stechenden, die Augen heftig zu Thränen reizenden Geruch. Eine vollständige Analyse gab Zahlen, welche genau auf die Zusammensetzung des Aethyläthers der Monochlorschwefelsäure stimmen. Der Analogie nach in der Zusammensetzung mit dem Chlorkohlensäure-Aethyläther würde diese Verbindung wohl als Chlorschwefelsäure-Aethyläther bezeichnet werden müssen.

Dieser Aether ist schwerer als Wasser, er zersetzt sich langsam

in der Kälte, schnell beim Erwärmen damit in Salzsäure, Schwefelsäure und Alkohol. Aethylschwefelsäure wird dabei keine Spur gebildet.

Concentrirte Kalilauge zersetzt ihn schnell beim Erhitzen, es entweichen Ströme von Chloräthyl, und schwefelsaures Kalium wird gebildet. Alkoholisches Kali bewirkt dieselbe Zersetzung schon in der Kälte, es entweicht Chloräthyl und schwefelsaures Kalium scheidet sich ab.

Lässt man den Aether in Alkohol tropfen, so findet augenblicklich heftige Erhitzung statt; es geht lebhaft Chloräthyl fort, während Aethylschwefelsäure gebildet wird. Auch reiner Amylalkohol setzt sich damit um zu Chloräthyl und Amyloxydschwefelsäure. Dieser Versuch zeigt, dass das entweichende Chloräthyl aus dem Aether stammt.

Eigenthümlich verläuft die Einwirkung auf Zinkstaub und Wasser, Die Reaction ist ungemein heftig, Chloräthyl entweicht stürmisch, und unterschwefligsaures Zink entsteht.

Reiner Wasser- und Alkoholfreier Aether löst ohne Zersetzung, selbst wenn man diese Lösung auf 100° anhaltend erhitzt, tritt keine Veränderung ein. Auch der Aether selbst lässt sich ohne Zersetzung zu erleiden, erhitzen; steigert man jedoch die Temperatur auf 170°, so findet vollständige Zerstörung statt.

Die Veränderungen, welche trockenes, ätherisches und wässriges Ammoniak hervorruft, bin ich eben im Begriff, näher zu untersuchen.

Von dem Chlorschwefelsäure-Aethyläther würden wie von der Monochlorschwefelsäure zwei Isomere denkbar sein.

$$C_2H_5 - O - S - O - O - Cl$$
$$Cl - S - O - O - O C_2H_5 .$$

Die erste Verbindung wäre nichts Anderes als das Chlorid der Aethylschwefelsäure. Es müsste mit Wasser in Aethylschwefelsäure und Salzsäure zerfallen. Nun aber giebt der in Frage stehende Aether unter keinen Umständen diese Säure, es bleibt daher nur übrig, ihm die zweite Formel zuzuschreiben.

Hieraus folgt aber direct die Structur der Monochlorschwefelsäure: man muss annehmen, dass in ihr das Chlor an den Schwefel gebunden ist.

Ich erwähnte oben kurz die Entstehung des Aethers aus Chloräthyl und Schwefelsäure-Anhydrid. Leitet man zu wasserfreier Schwefelsäure einen langsamen Strom Chloräthyl, so findet sofort unter Wärmeentwicklung Vereinigung beider Körper statt. Nach kurzer Zeit ist das Anhydrid verschwunden und in eine ölige Flüssigkeit verwandelt. Dieselbe lässt sich nicht destilliren, ohne sofort eine tiefgehende Zersetzung zu erleiden. Sie besteht aus einem in Wasser löslichen und einem darin unlöslichen Körper, derselbe vom Wasser getrennt erwies sich als Chlorschwefelsäure-Aethyläther. Die wässrige Lösung wurde zur Entfernung der freien Salz- und Schwefelsäure mit

Bleicarbonat und Silberoxyd geschüttelt, bis von beiden Metallen etwas in Lösung gegangen war; dieselben wurden sodann aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff entfernt. Aber schon nach einigem Stehen schneller beim Erhitzen zeigte es sich, dass sowohl wieder Salz- wie Schwefelsäure aus der Verbindung ausgetreten war. Die Lösung wurde nun unter Zusatz von Schwefelsäure bis zur Entfernung der Salzsäure längere Zeit gekocht und mit Baryumcarbonat neutralisirt. Nach dem Abdampfen hinterblieb ein leichtlösliches Salz, welches anhaltend bei 180° getrocknet die Zusammensetzung des isäthionsauren Baryums besass.

Es wirft sich nun die Frage auf: wie ist der Körper, der bei der Zersetzung mit Wasser Isäthionsäure als Endprodukt liefert, entstanden.

Durch directe Addition des Chloräthyls zu dem Schwefelsäure-Anhydrid hätte neben dem Chlorschwefelsäure-Aethyläther auch noch die diesem isomere Chloräthylschwefelsäure entstehen können. Diese dürfte aber mit Wasser keine Schwefelsäure, auch keine Salzsäure abspalten und würde nicht mit so grosser Leichtigkeit in Isäthionsäure übergehen. Ich erwähne, dass ich nach dieser Säure vergeblich gesucht habe. Es wurde vielmehr wahrscheinlich, dass der in Wasser lösliche Körper ein Product der Einwirkung wasserfreier Schwefelsäure auf den Chlorschwefelsäure-Aethyläther sei.

Ich destillirte daher zu dem aus Aethylen und Monochlorschwefelsäure erhaltenen Aether eine reichliche Menge Schwefelsäure-Anhydrid. In der Kälte war die Reaction nicht vollständig, sie wurde durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade beendigt. Die erhaltene ölige Flüssigkeit löste sich klar in Wasser und gab nach dem durch längres Kochen die Salzsäure entfernt war, mit Baryumcarbonat ein Salz, welches ebenfalls die Zusammensetzung des isäthionsauren Baryums besass.

Es unterliegt daher wohl keinem Zweifel, dass Schwefelsäure-Anhydrid und Chloräthyl in erster Linie den Chlorschwefelsäure-Aethyläther liefern, dieser aber sodann bei der niederen Temperatur zum Theil durch überschüssiges Anhydrid eine Veränderung erfährt.

Die Eigenschaften der Salze dieser Säure stimmen mit den bisherigen Angaben über die isäthionsauren Salze nicht überein. Sie krystallisiren sämmtlich schlecht aus wässriger Lösung. Das Baryumsalz löst sich in 65 pCt. Alkohol in nicht unbedeutender Menge; aus dieser Lösung schiessen beim langsamen Verdunsten über Schwefelsäure grosse wasserhelle Krystalle an. Das Kaliumsalz krystallisirt aus heissem 80 pCt. Alkohol in schönen Nadeln; dieselben zeigen nach dem Trocknen über Schwefelsäure prächtigen Atlasglanz und sehen der sublimirten Benzoesäure täuschend ähnlich. Sie schmelzen gleichgültig ob über Schwefelsäure oder anhaltend bei 150° getrocknet bei

190° (angegebener Schmelzpunkt des isäthions. Kalium 300—350°) und erstarren nach dem Erkalten zu einer faserig krystallinischen Masse.

Es ist aber unwahrscheinlich, dass ich eine isomere Isäthionsäure unter den Händen habe; ich glaube eher annehmen zu dürfen, dass die Angaben über die Isäthionsäure nicht correct sind.

Ich bereite mir soeben grössere Mengen dieser Säure; die Ausbeute ist so reichlich, dass dieses keine Schwierigkeiten bietet. Auch stelle ich mir aus wasserfreier Schwefelsäure Alkohol, ebenso wie aus Carbylsulfat Isäthionsäure dar. Die Salze derselben werde ich genau vergleichen. Das Resultat hoffe ich in kürzester Zeit der Gesellschaft vorlegen zu können.

---

78. Karl Heumann: Vorlesungsversuche über Verbrennung.

(Eingegangen am 14. März.)

Zum Nachweis, dass der innere dunkle Theil der Leuchtflammen noch unverbranntes Gas enthält, bedient man sich in Vorlesungen in der Regel einer schräg in eine leuchtende Gasflamme gehaltenen Glasröhre, in welcher jene Gase aufsteigen und sich dann am oberen Ende der Röhre entzünden lassen, oder man lässt die Gase vermittelst eines Aspirators in eine Glocke saugen und kann dann ihre verbrennliche Natur direkt constatiren. Immerhin wird durch das Einführen einer Röhre in die Flamme eine Abkühlung derselben hervorgerufen, als deren Resultat der Zuhörer leicht geneigt ist, das Auftreten unverbrannter Gase aufzufassen, ein Uebelstand, welchem folgender, meines Wissens noch nicht beschriebener, Versuch begegnet.

Wenn das Innere einer Leuchtflamme noch unverbrannte Gase oder Dämpfe enthält, so muss ein Sauerstoff- oder Luftstrom, in diesen dunkeln Theil der Flamme eingeführt, gerade so verbrennen, wie dies durch die Versuche über umgekehrte Verbrennung des Sauerstoffs in einer Atmosphäre von Wasserstoff, Leuchtgas u. s. w. anschaulich gemacht wird. Der von mir hierfür construirte und auf Anwendung von Leuchtgas berechnete Apparat besteht aus einem 30 Cm. langen[1]), 6 Cm. weiten vertikal befestigten Glascylinder, dessen untere Oeffnung ein zweimal durchbohrter Kork verschliesst. Durch die Mitte desselben ist eine vertikale 40 Cm. lange und 1.2 Cm. weite Glasröhre (die Luftröhre) eingeschoben, welche durch ein die obere Mündung des Cylinders überdeckendes Drahtnetz soweit hindurchge-

[1]) Ich gebe diese Zahlen nur als Beispiel passender Grösse des Apparates, denn auf das Gelingen des Versuchs sind die Dimensionen selbstverständlich fast ganz ohne Einfluss.

führt ist, dass sie aus Letzterem nur ganz wenig hervorragt. Das untere Ende dieser Luftröhre ist durch einen Kork geschlossen, dessen Bohrung ein rechtwinklig gebogenes Rohr trägt, welches mittelst Kautschukschlauch mit dem Windrohr eines Gebläses oder mit der Ausströmungsröhre eines mit Luft gefüllten Gasometers in Verbindung steht. Die andere mehr seitliche Bohrung des den Cylinder unten verschliessenden Korks enthält eine rechtwinklig gebogene Glasröhre, welche mit der Gasleitung direkt verbunden wird. — Lässt man das Gas nun in den Cylinder einströmen und entzündet dasselbe, nachdem die Luft ausgetrieben ist, über dem Drahtnetz, so erhält man eine fast fusslange hellleuchtende Flamme mit dunkelm Kern. Führt man hierauf durch die Luftröhre einen nicht zu starken Luftstrom ein, so entzündet sich derselbe an der Spitze der Flamme, die Entzündung schlägt zurück bis an die obere Mündung der Luftröhre, und man erhält so eine umgekehrte (Sauerstoff-) Flamme in dem aus unverbrannten Gasen bestehenden innern Kern der gewöhnlichen Leuchtflamme. Um dem ganzen Auditorium den Querschnitt dieser doppelten Flamme zu zeigen, drückt man sie durch ein schräg gehaltenes Drahtnetz nieder und erblickt alsdann die umgekehrte (Sauerstoff-) Flamme tulpenartig von einem scharf begrenzten Lichtmantel umgeben.

Sehr schön lassen sich beide Flammen auf weite Entfernung hin unterscheiden, wenn man in den Luftstrom ausserhalb der Luftröhre ein Stückchen weiten Kautschukschlauch einschaltet, in welchem sich etwas gefälltes und getrocknetes Strontiumcarbonat befindet. Es genügt den Schlauch ein wenig mit dem Finger zu beklopfen, um soviel Staub in den Luftstrom zu bringen, dass die innere Flamme schön purpurroth gefärbt wird[1]).

Die Zufuhr der Luft kann ganz gut aus einem Gasometer geschehen, bequemer ist es aber den Windstrom eines doppelt wirkenden Blasbalgs zu benutzen, weil man die Stärke dieses Stroms stets gleichmässig erhalten und auch beliebig steigern kann. Ein Quetschhahn dient zur Regulirung der Luftzufuhr, und seine Stellung muss für das zu benutzende Gebläse vor der Vorlesung fixirt werden, weil das Entstehen und Fortbrennen der inneren umgekehrten Flamme allein hiervon abhängt, und die richtige Stärke des Luftstroms oft nicht so leicht zu finden ist.

Daher kommt es denn auch, dass man sich vergeblich bemühen kann, den Luftstrom zur Entzündung zu bringen, welchen man durch ein Löthrohr in das Innere einer leuchtenden Flamme bläst, weil man es nicht in der Gewalt hat, durch eine so feine Oeffnung einen gleich-

[1]) Man kann auch dem Vorgang Wartha's (Chem. Centr. Bl. 1871, 113) folgend durch die Luftröhre ein kleines Gasflämmchen bis in die umgekehrte Flamme führen und so gleichzeitig den Beweis liefern, dass auch im Innern dieser Flamme unverbranntes Gas (Luft) enthalten ist.

mässig schwachen Luftstrom zu treiben, während bei Anwendung weiter Glasröhren ohne grosse Schwierigkeit im Innern jeder leuchtenden Flamme die Erscheinung der sogenannten umgekehrten Verbrennung hervorgerufen werden kann.

Will man für Vorlesungszwecke die Anwendung des Leuchtgases vermeiden und ein Material benutzen, aus welchem die brennbaren Gase und Dämpfe erst in der Flamme gebildet werden, so kann man sich mit Vortheil des Petroleums bedienen, indem man einen etwas grossen Porzellantiegel mit Watte füllt, welche mit jenem Oel getränkt ist, und diese einfache Lampe anzündet. Der Luftstrom wird in diesem Fall durch ein horizontales vorn kurz nach oben aufgebogenes Glasrohr bis in die Mitte der Flamme geführt[1]).

Zum Nachweis, dass im Innern der Leuchtflammen unverbranntes Gas enthalten ist, kann man auch die bekannte Thatsache verwenden, dass ein zum Schmelzen erhitztes Gemisch von etwa 4 Theilen chlorsaurem Kalium und 1 Theil Strontiumnitrat in Leuchtgas, Wasserstoff oder dampfförmigen Kohlenwasserstoffen mit äusserst intensiver Flamme verbrennt, wenn die Entzündung des aus jenem Gemisch entwickelten Sauerstoffs durch Uebertragung einer Flamme bewirkt worden ist. Um diesen wunderschönen leicht ausführbaren Versuch für den oben angegebenen Zweck zu benutzen, hat man nur nöthig, das in einem kleinen Löffelchen enthaltene Gemisch in der Spitze irgend einer Leuchtflamme zum Schmelzen zu bringen und es hierauf in den dunkeln Kern der Flamme zu halten, wo der entwickelte Sauerstoff die glänzendste Lichterscheinung verursacht, während er im leuchtenden Theil der Flamme oder gar ausserhalb derselben sofort erlischt.

Darmstadt, Laboratorium des Polytechnikums, März 1873.

---

79. Julius Thomsen: Untersuchungen über einige Oxydations- und Reductionsmittel.

(Eingegangen am 15. März.)

Um die Grösse der Affinität des Sauerstoffs in den verschiedenen Oxydationsstufen der Körper in thermo-chemischer Art untersuchen zu können, ist eine genaue Kenntniss der Wirkung verschiedener Oxydations- und Reductionsmittel nothwendig; denn nur eine kleine Anzahl von Sauerstoffverbindungen lässt sich in der Art direkt darstellen, dass man die direkte Oxydation für genaue calorimetrische Bestim-

---

[1]) Schaffgotsch beobachtete (Pogg. 108, 849) im Innern einer gewöhnlichen Argand'schen Gaslampe über dem Luftkanal eine blaue Kuppe, welche er als eine dem Kemp'schen Verbrennungsversuch analoge Erscheinung auffasste.

mungen benutzen kann. Gewöhnlich wird man dazu gezwungen, die Wärme der Oxydation auf indirektem Wege zu bestimmen, indem man entweder die Oxydation durch verschiedene geeignete Oxydationsmittel bewerkstelligt, oder die fragliche Verbindung einer zweckmässigen Reduction unterwirft. Dadurch wird es aber unumgänglich nothwendig, eine genaue Kenntniss der Affinitätsverhältnisse dieser Mittel zu haben, um aus den beobachteten Wärmetönungen des fraglichen Processes die Oxydationswärme berechnen zu können.

Da es mir stets daran gelegen ist, meine Untersuchungen in grösseren Gruppen zu veröffentlichen, so dass verwandte Processe den Inhalt der grösseren Abhandlungen bilden, habe ich mich dazu entschlossen, bevor ich meine Untersuchungen über die Affinität des Sauerstoffs zu den Metalloiden den Annalen übegebe, diejenigen Untersuchungen zusammenzustellen, welche die Oxydations- und Reductionsmittel betreffen und gewissermassen den Schlüssel zu den ferneren Publikationen enthalten.

Aus der an Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie eingesandten Abhandlung über diesen Gegenstand werde ich hier in aller Kürze die wichtigsten Zahlenwerthe und ihre Anwendungen mittheilen.

Ich brauche wohl kaum hervorzuheben, dass ich mich ganz besonders bemüht habe, die vorliegenden Zahlenwerthe so genau wie nur möglich zu bestimmen, weil sie die Grundlage für viele spätere Berechnungen bilden, und die Arbeit ist deshalb bedeutend weitläuftiger und beschwerlicher gewesen, als man nach den wenigen Zahlenresultaten geneigt sein könnte zu glauben.

Nur einzelne der zu besprechenden Reactionen sind früher untersucht worden, die Resultate stimmen aber bis auf eine Ausnahme nicht mit den meinigen überein. Die von mir mitgetheilten Resultate stützen sich auf keine fremden Untersuchungen; sie sind entweder die Resultate meiner direkten Bestimmungen, oder sie stützen sich auf meine schon früher publicirten Untersuchungen.

Die Untersuchung umfasst 4 Reductionsmittel und 7 Oxydationsmittel, welche für eine Mehrzahl von Reductions- und Oxydationsprocessen auf nassem Wege ausreichen werden. Die Reductionsmittel sind:

schweflige Säure,
schwefelsaures Eisenoxydul,
Eisenchlorür,
Zinnchlorür

und die Oxydationsmittel:

Chlor und Brom,
unterchlorige Säure,
übermangansaures Kali,

Manganhyperoxyd,
Chromsäure und
Wasserstoffhyperoxyd.

Zur Bestimmung der Reactionsconstanten dieser Körper dienen die in der folgenden Tafel I. mitgetheilten Werthe. Es enthält die erste Spalte die Nummern der entsprechenden Versuche, durch welche sich das Detail der Untersuchung leicht in den Annalen der Physik und Chemie finden lässt; die zweite Spalte enthält die Bezeichnung für den Process, und die dritte Spalte die diesem entsprechende Wärmeentwickelung oder R.

Tafel I.

Die direkten Resultate der Versuchsreihen.

Nr.	Der Process	R.
526 — 528	$(SO^2\,Aq, Cl^2)$	73907[c]
532 — 536	$(2\,FeCl^2 . Aq, Cl^2)$	54810
537 — 539	$(2\,FeSO^4\,Aq, Cl^2)$	47039
540 — 541	$(2\,FeCl^2\,HCl\,Aq, ClOH\,Aq)$	55530
542 — 543	$(SnCl^2 . ClH\,Aq, ClOH\,Aq)$	74595
544 — 545	$(10\,FeCl^2 . Cl^2\,H^2\,Aq, Mn^2\,O^8\,K^2\,Aq)$ . . .	289280
546 — 547	$(5\,SnCl^2 . Cl^4\,H^4\,Aq, Mn^2\,O^8\,K^2\,Aq)$ . . .	328590
548 — 549	$(3\,MnSO^4\,Aq, Mn^2\,O^8\,K^2\,Aq)$	41040
550 — 551	$(\overline{\overline{Mn}}O, 2\,FeSO^4 . SO^3\,Aq)$	44988
552 — 553	$(3\,SnCl^2 . Cl^2\,H^2\,Aq, 2\,CrO^3\,Aq)$	219560
554 — 555	$(SnCl^2 . Cl^2\,H^2\,Aq, H^2\,O^2\,Aq)$	86920
529 — 531	(SO^2, Aq)	7699
556 — 557	(Cl^2, Aq)	4870

Es sind demnach in diesen Versuchen die obengenannten 4 Reductionsmittel mit den ebenfalls genannten Oxydationsmitteln oxydirt worden und die Wärmeentwickelung gemessen. Aus diesen Zahlen lassen sich nun mit Benutzung mehrerer von mir früher bestimmten und publicirten Zahlen die fraglichen Reactionsconstanten berechnen. Die Berechnung bietet an und für sich kein Interesse dar; sie geschieht ganz nach den von mir entwickelen Principien, und ich habe vor Kurzem in diesen Berichten V, 1014 einige Beispiele derartiger Berechnungen mitgetheilt; ich gebe hier deshalb nur eine Zusammenstellung der Resultate in der für die Anwendung geeigneten Form.

Es ist zweckmässig, die Reactionsconstanten der Reductionsmittel sowohl für Sauerstoff, als für Chlor berechnet zu haben, um sie direkt benutzen zu können; ich gebe deshalb in der folgenden Tafel II die Werthe beider Reihen.

Tafel II.

Die Reactionsconstanten der Reductionsmittel.

Der Process.	Q	
$(SO^2\ Aq,\ Cl^2)$	73907^c	für 1 Mol. Chlor,
$(2FeCl^3\ Aq,\ Cl^2)$	54810	
$(2FeSO^4\ Aq,\ Cl^2)$	47039	
$(SnCl^2\ Aq,\ Cl^2)$	73875	
$(SO^2\ Aq,\ O)$	63634	für 1 Atom Sauerstoff.
$(2FeCl^3\ Aq,\ O,\ H^2Cl^2\ Aq)$ . . .	44537	
$(2FeSO^4\ Ag,\ O,\ SO^3\ Aq)$ . . .	36800	
$(SnCl^2\ Aq,\ O,\ H^2Cl^2\ Aq)$ . . .	53602	

Die Bedeutung dieser Zahlen ist die folgende. Wenn eine dieser Reductionsmittel benutzt wird, um einem Chlor oder Sauerstoff enthaltenden Körper Chlor oder Sauerstoff zu entziehen, und die Wärmetönung bei diesem Processe sei V für jedes entzogene Molekül Chlor oder Atom Sauerstoff, dann entspricht Q — R derjenigen Wärmemenge, welche zur Zersetzung der Chlor- oder Sauerstoffverbindung verbraucht worden ist.

Wirkt z. B. Zinnchlorür auf einen Ueberschuss von Quecksilberchlorid, so dass sich Quecksilberchlorür niederschlägt, und sei die Wärmeentwickelung pro Molekül Zinnchlorür $R = 36800^c$, dann ist die Reactionsformel

$$(SnCl^2\ Aq,\ Cl^2) - (Hg^2Cl^2,\ Cl^2\ Aq) = R = 36800^c$$

und es ist nach obigen Zahlen

$$Q - R = 73875^c - 36800^c = (Hg^2Cl^2,\ Cl^2,\ Aq).$$

Oder es wirke Zinnchlorür auf Jodsäure reducirend, und die Wärmeentwickelung für jedes Molekül Zinnchlorür sei $R = 53480^c$, dann haben wir folgende Reactionsformel

$$3(SnCl^2,\ O,\ Cl^2H^2\ Aq) - (JHAq,\ O^3) = 3R$$

und es wird demnach

$$3(Q - R) = 3(63602^c - 53480) = (JHAq,\ O^3).$$

Wollte man nach den oben gefundenen Zahlen die Reductionsmittel ihrer Stärke nach gruppiren, dann könnte man geneigt sein, die schweflige Säure und das Zinnchlorür als gleich stark anzusehen, für schwächer dagegen das Eisenchlorür und als am schwächsten das Eisensulfat. Aber die Reductionsmittel wirken nicht immer nach der Grösse ihrer Reactionsconstanten, und man muss je nach der Natur des zu verdünnenden Körpers sein Reductionsmittel wählen.

Die Oxydationsmittel wirken je nach ihrer Natur in etwas verschiedener Art. Chlor und Brom oxydiren unter Zersetzung des

Wassers und Bildung von Wasserstoffsäuren; unterchlorige Säure, ClOH wirkt oxydirend, indem es in Chlorwasserstoffsäure übergeht; das übermangansaure Kali, das Manganhyperoxyd und die Chromsäure werden in sauren Flüssigkeiten benutzt, und es wirkt demnach die Säure zur Bildung von Salzen; das Wasserstoffhyperoxyd zersetzt sich dagegen direkt in Sauerstoff und Wasser. In der folgenden Tafel III. sind nur diejenigen Wärmetönungen angegeben, welche resultiren, wenn diese Körper in besprochener Art unter Sauerstoffabgabe zersetzt werden. Die erste Spalte enthält den Ausdruck für die Reaction; die zweite die dieser entsprechende Wärmetönung; die dritte die Anzahl der Sauerstoffatome, welche durch die Reaction disponibel werden, und die vierte Spalte die Wärmetönung auf ein Atom Sauerstoff berechnet.

Tafel III.

Reactionsconstanten der Oxydationsmittel.

Reaction.	Q'	Disponibler Sauerstoffatome.	Q pro 1 Atom Sauerstoff.
$(Cl^2, H^2, Aq) - (H^2, O)$.	10273c	1	10273c
$(Cl^2 Aq, H^2) - (H^2, O)$ . .	5404	1	5403
$(Br^2, H^2, Aq) - (H^2, O)$.	— 11605	1	— 11605
$(Br^2 Aq, H^2) - (H^2, O)$ . .	— 12683	1	— 12683
$(Cl, H, Aq) - (Cl, O, H, Aq)$	10993	1	10993
$(Mn^2 O^8 K^2 Aq, 6HClAq)$.	65587	5	13117
$(Mn^2 O^8 K^2 Aq, 3SO^3 Aq)$.	76437	5	15287
$(Mn^2 O^8 K^2 Aq, 2HClAq)$.	59595	3	19865
$(Mn^2 O^8 K^2 Aq, SO^3 Aq)$ . .	63385	3	21128
$(MnO, SO^3 Aq)$	6526	1	6526
$(2CrO^3 Aq, 3SO^3 Aq)$ . .	36884	3	12295
— $(2MnO, O^3, 2\overline{K}Aq)$ . . .	32095	3	10698
— $(2Mn, O^5, 2\overline{K}Aq)$	— 7813	5	— 1563
— (Mn, O)	— 19954	1	— 19954
— $(2Cr, O^3, Aq)$	— 12436	3	— 4145
— (H^2O, O, Aq)	+ 23318	1	+ 23318

Die Bedeutung und Anwendung dieser Zahlen ist folgende: Wird ein Körper durch eins der besprochenen Oxydationsmittel oxydirt, dann wird die Wärmeentwickelung, welche diesen Process begleitet, für jedes wirkende Sauerstoffatom um den für das fragliche Oxydationsmittel mit Q bezeichneten Werth grösser als diejenige, welche resultiren würde, wenn der Körper direkt durch Sauerstoff oxy-

dirt würde. Giebt der durch diese Mittel vollzogene Oxydationsprocess R Wärmeeinheiten pro Atom Sauerstoff, dann ist R — Q diejenige Wärmemenge, welche der Oxydation durch freien Sauerstoff entsprechen würde.

Wird z. B. schweflige Säure in wässriger Lösung durch gasförmiges Chlor oxydirt, dann ist pro Molekül Chlor die Wärme oder R = 73907°, und es resultirt demnach die Wärmeentwickelung bei der direkten Oxydation

$$R - Q = 73907^{c} - 10273^{c} - (SO^{2}\,Aq,\ O).$$

Hier wird demnach die Wärme des fraglichen Processes um 10273° grösser, als sie bei der direkten Oxydation sein würde; hätte man aber anstatt gasförmigen Chlors eine Lösung von Brom in Wasser verwandt, dann wäre im Gegentheil die Wärme des Processes um 12683° geringer, als diejenige der direkten Oxydation ausgefallen.

Die Reactionsconstanten sind für dieselbe Sauerstoffmenge sehr verschieden gross; es giebt demnach derselbe Körper, wenn er durch verschiedene Oxydationsmittel oxydirt wird, ungleich grosse Wärmeentwickelung. Am grössten wird diese Wärmeentwickelung bei der Benutzung von Wasserstoffhyperoxyd, nämlich um 23318° grösser als bei der direkten Oxydation. Dann folgt das übermangansaure Kali, aber hier ist die Grösse der Wärmeentwickelung verschieden, je nach der Art der Zersetzung. Am grössten wird sie, wenn das Salz sich unter Bildung von Manganhyperoxyd und Abgabe von 3 Atomen Sauerstoff zersetzt. Ist bei diesem Processe die zur Bildung des normalen Kaliumsulfats nöthige Menge Schwefelsäure zugegen, dann beträgt die Wärmeentwickelung (siehe oben) 21128° pro Atom Sauerstoff. Zersetzt das übermangansaure Kali sich aber so, dass es unter Abgabe von 5 Atomen Sauerstoff sich in normales Mangan- und Kaliumsulfat umsetzt, so wird die Wärmeentwickelung pro Atom Sauerstoff nur 15287°. Man darf aber hieraus nicht schliessen, dass eben dasjenige Oxydationsmittel, welches die grösste Wärmemenge geben würde, das geeignetste für die Oxydation sein sollte. Es herrscht in dieser Beziehung keine solche Regel, wenigstens nicht bei den Temperaturen und solchen Verdünnungsgraden der Lösungen, wie man sie für thermochemische Zwecke zweckmässig anwenden kann. Man muss deshalb je nach der Natur der Körper, welche man zu oxydiren wünscht, bald das eine und bald ein anderes Oxydationsmittel wählen, und am besten ein solches, welches schnell und vollständig wirkt.

In dieser Beziehung muss man immer den fraglichen Process genau untersuchen. Erstens ist die Reaction nicht immer vollständig, obgleich sie schnell und scharf verläuft: wenn man z. B. die Oxydationswärme der schwefligen Säure mittelst übermangansaures Kalis bestimmen wollte, dann würde das Resultat nicht der supponirten Bildung von Schwefelsäure entsprechen; denn die Oxydation ist nicht

vollständig, und es bildet sich immer neben der Schwefelsäure auch Unterschwefelsäure, wodurch das Resultat zu klein wird. Zweitens können oft die durch die Reduction und Oxydation entstandenen Körper auf einander wirken und Nebenwirkungen hervorbringen, die auf das Resultat einen merklichen Einfluss haben können. Wenn z. B. Chlor auf eine Lösung von schwefligsaurem Natron wirkt, dann wird freilich die Säure in Schwefelsäure vollständig umgeändert, aber die Wärmeentwicklung entspricht nicht der Bildung von schwefelsaurem Natron und Chlorwasserstoffsäure; die letzte Säure reagirt nämlich auf das schwefelsaure Salz, und durch diese Reaction findet nach meinen publicirten Versuchen eine bedeutende Wärmeentwicklung statt. Die vollständige Reaction wird demnach

$$(Na^2 SO^3 Aq, Cl^2) = (Na^2 SO^3 Aq, O) + 10273^c + (Na^2 SO^4 Aq, 2HCl Aq);$$

wollte man das letzte Glied, welches — 3494° beträgt, vernachlässigen, so würde ein bedeutender Fehler in der Bestimmung der Reaction $(Na^2 SO^3 Aq, O)$ entstehen.

In meinen schon publicirten zahlreichen Bestimmungen wird man für sehr viele Fälle die für solche Correctionen nöthigen Zahlenwerthe finden. Fordert die Berechnung einer Reaction Kenntniss anderer Reactionen, als die von mir veröffentlichten oder derjenigen, welche sich daraus berechnen lassen, so müssen selbstverständlich specielle Versuche angestellt werden.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, März 1873.

---

80. Julius Thomsen: Ueber die gemeinschaftliche Affinitätsconstante.

(Eingegangen am 15. März.)

In diesen Berichten V, 170 habe ich das von mir schon vor 20 Jahren (Pogg. Ann. XCII, 44) nachgewiesene Phänomen der Affinität als Multiple einer gemeinschaftlichen Constante näher erörtert und eine grosse Anzahl von chemischen Processen besprochen, deren Wärmetönungen Multipla einer gemeinschaftlichen Grösse sind, welche um 18000° herum liegt.

Aus der genannten Mittheilung werde ich zur Vergleichung zwei Reihen solcher Processe hier recapituliren, nämlich:

$$\begin{cases} (N^2O^2, O, Aq) = 2 . 18170^c \\ (N^2O^2, O^2, Aq) = 3 . 18214 \\ (N^2O^2, O^3, Aq) = 4 . 18235 \end{cases}$$

$$\left\{\begin{array}{l}(Cu, O, SO^3 Aq) = 3.18705\\(Pb, O, SO^3 Aq) = 4.18888\\(Fe, O, SO^3 Aq) = 5.18772\\(Cd, O, SO^3 Aq) = 3.18094\\(Zn, O, SO^3 Aq) = 6.18077\\(Mg, O, SO^3 Aq) = 10.18092\end{array}\right.$$

Es ist in diesen beiden Reihen der Charakter der chemischen Reaction ein ganz analoger für die Glieder jeder Reihe; in der ersten bilden sich aus Stickoxyd, Sauerstoff und Wasser die Säuren des Stickstoffs, in der zweiten aus Metall, Sauerstoff und Schwefelsäure die Sulfate der Metalle. Meine Abhandlung über die Oxydations- und Reductionsmittel, von welcher ich oben einen kurzen Auszug gegeben habe, enthielt viele Resultate, welche als Beispiele zur Bestätigung der erst von mir mit Sicherheit dargelegten Thatsache dienen, dass die Wärmetönung chemischer Reactionen, wenn diese einen gemeinschaftlichen Charakter besitzen, als Multiple einer gemeinschaftlichen Constante hervortritt.

Ich habe schon in meiner citirten Abhandlung (Pogg. Ann. XCII) entwickelt, dass ich die stark verdünnte wässerige Lösung als einen Zustand der Körper betrachte, in welchem sie in physisch-chemischer Beziehung ebenso vergleichbar sind wie im gasförmigen Zustande, und ich werde mich vorläufig auf die Vergleichung chemischer Processe in solchen wässerigen Lösungen beschränken.

Wenn man nach den in meiner Abhandlung über die Oxydations- und Reductionsmittel aufgeführten Tabellen diejenige Wärmeentwickelung berehnet, welche resultiren würde, wenn ein in Wasser gelöstes Molecül Brom, Chlor oder Hydroxyl durch Aufnahme von einem Molekül Wasserstoff in Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff oder Wasser übergeführt würde, dann erhält man folgendes Resultat:

$$\begin{array}{rcl}(Br^2 Aq, H^2) = 55654^c & = & 3.18551^c\\(Cl^2 Aq, H^2) = 73764 & = & 4.18441\\(H^2 O^2 Aq, H^2) = 91675 & = & 5.18335\end{array}$$

Es ist hier die Reaction eine ganz analoge, denn die drei charakteristischen monovalenten Radicale, Brom, Chlor und Hydroxyl werden in gleicher Weise in ihre Wasserstoffverbindung übergeführt; die Wärmeentwickelung verhält sich wie 3 : 4 : 5, und zwar ist der gemeinschaftliche Factor derselbe, wie wir ihn oben gefunden haben. Es ist dieses um so mehr zu beachten, als hier Wasserstoff hinzutritt, während oben Sauerstoff in die Verbindung eintritt.

Eine ähnliche Gruppe von Processen bietet die Reaction von Chlor auf Lösungen von Eisenchlorür, Zinnchlorür und schwefliger Säure; hierzu gehört auch die Reaction von Chlor auf in Wasser suspendirtes Quecksilberchlorür und Kupferchlorür. Aus den in meiner citirten

Abhandlung mitgetheilten Bestimmungen folgt entweder direct oder indirect, dass

$$(Hg^2Cl^2, Aq, Cl^2) = 37075^c = 2 . 18537^c$$
$$(2FeCl^2Aq, Cl^2) = 54810 = 3 . 18270$$
$$(SnCl^2Aq, Cl^2) = 73875 = 4 . 18469$$
$$(SO^2Aq, Cl^2) = 73907 = 4 . 18477$$

Vielleicht bedarf es einer Correction für die Bildungswärme des Quecksilberchlorids aus dem Chlorür, indem dieses aus dem ungelösten in den gelösten Zustand übergeführt wird; es fehlen aber bis jetzt die nöthigen Daten zu dieser Correction. In dieser Gruppe ist es nun Chlor, welches der Rolle des Wasserstoffs und des Sauerstoffs in den vorhergehenden Gruppen entspricht; die gemeinschaftliche Constante bleibt aber dennoch dieselbe.

Ein ähnliches einfaches Verhältniss in der Wärmeentwickelung zeigen die folgenden drei Reactionen.

$$(2FeSO^4Aq, O, SO^3Aq) = 36800^c = 2 . 18400^c$$
$$(2CrO^3Aq, 3SO^3Aq) = 36884 = 2 . 18442$$
$$(Mn^2O^7Aq, 2SO^3Aq) = 72647 = 4 . 18162$$

In der ersten dieser Reactionen wird schwefelsaures Eisenoxyd durch Sauerstoff und Schwefelsäure in Eisenoxydsalz umgeändert; diese Reaction entspricht ganz der Umwandlung des Eisenchlorürs in Eisenchlorid mittelst Chlor, und die Wärmeentwickelungen verhalten sich wie 2 : 3. In den beiden anderen Processen wird einerseits Chromsäure, andererseits Uebermangansäure durch Schwefelsäure in die normalen Sulfate des Chrom und Mangan unter Entwickelung von Sauerstoff zersetzt. Die Wärmeentwickelungen verhalten sich wie 2 : 4, und der gemeinschaftliche Factor ist ebenderselbe wie vorher.

Schliesslich werde ich noch die bekannte und höchst interessante Reaction des Wasserstoffsuperoxyds auf die Uebermangansäure besprechen. Wenn diese beiden Körper unter Mitwirkung einer freien Säure, z. B. Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure, auf einander reagiren, dann entwickeln sich für jedes Molekül Uebermangansäure 5 Moleküle Sauerstoff, indem die Körper sich gegenseitig unter Bildung von Wasser und Mangansulfat oder Manganchlorür zersetzen. Die Wärmetönung dieser Reaction ändert sich selbstverständlich etwas nach der angewandten Säure, ob Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure; sie beträgt für diese beiden Fälle

$$(Mn^2O^7Aq, 5H^2O^2Aq, 2SO^3Aq) = 189237^c = 10 . 18924^c$$
$$(Mn^2O^7Aq, 5H^2O^2Aq, 2Cl^2H^2Aq) = 182177 = 10 . 18218$$

Es entwickeln sich 10 Atome oder 5 Moleküle Sauerstoff, und die Wärmeentwickelung beträgt das 10fache des Werthes der oft besprochenen Constante.

Das Mittel des gemeinschaftlichen Factors der Wärmetönungen der hier besprochenen 12 Reactionen beträgt 18427^c, während das Mittel

der oben aus meiner früheren Abhandlung citirten 9 Reactionen 18361° beträgt; man darf demnach wohl annehmen, dass die Constante in allen diesen Fällen als dieselbe zu betrachten sein wird, um so mehr, als von einer vollständigen Gleichheit ebensowenig hier wie für die übrigen physisch-chemischen Constanten die Rede sein kann. –

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Winter 1873.

---

81. Franz Meilly: Ueber Aconsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die Aconsäure wurde zuerst von Kekulé aus der Bibrombrenzweinsäure durch Entziehung zweier Moleküle HBr gemäss der Gleichung: [1])

$$C_5H_6Br_2O_4 - 2HBr = C_5H_4O_4.$$

dargestellt.

Das nächst höhere Homologe, die Muconsäure $C_6H_6O_4$, ist neuerdings von Limpricht und Delbrück untersucht worden. Diese wird aus der Bibromadipinsäure gleichfalls durch Abspaltung zweier Moleküle HBr erhalten:

$$C_6H_8Br_2O_4 - 2HBr = C_6H_6O_4. \text{ [2])}$$

Die Homologie beider Säuren ist indessen, trotz der gleichen Entstehungsweise keine ganz vollkommene. Da nämlich durch Resubstitution die Bibrombrenzweinsäure in Brenzweinsäure, die Bibromadipinsäure in Adipinsäure übergeht: so muss der Aconsäure die Kohlenstoffgruppirung der Brenzweinsäure, der Mukonsäure die der Adipinsäure zukommen. Die Adipinsäure besitzt nun gemäss der Synthese aus β-Jodpropionsäure eine fortlaufende Kohlenstoffkette, während die Entstehung der Brenzweinsäure aus Propylencyanid dieser die Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdots CH \cdots CO_2H \\ \qquad\quad \vdots \\ \qquad\quad CH_2 \cdots CO_2H \end{array}$$ anweist.

Die Aconsäure selbst ist von Kekulé nicht analysirt worden — nur das Natron- und Barytsalz wurden von ihm untersucht. Die Zusammensetzung der freien Säure stimmt nach meinen Analysen mit der von Kekulé abgeleiteten Formel $C_5H_4O_4$ überein; sie ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt daraus in flächenreichen, wohlausgebildeten Krystallen ohne Krystallwasser, deren Messung Herr Prof. P. Groth unternommen hat; auch in Alkohol und Aether

---

[1]) Kekulé, Ann. d. Chemie u. Ph. Supplementband I, 347.
[2]) Limpricht, Berichte d. chem. Gesellsch. IV, 805.

ist sie leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in glänzenden, blätterförmig gruppirten Nadeln. Sie schmilzt bei 154°. Ihre Salze sind mit Ausnahme des schwerer löslichen Silbersalzes sämmtlich in Wasser sehr leicht löslich, weder Erd-, noch Metallsalzlösungen geben mit aconsaurem Natron Niederschläge. Die Salze krystallisiren meist sehr gut; sie werden durch Digestion der entsprechenden Carbonate mit wässriger Aconsäurelösung leicht dargestellt.

Es musste auffallend erscheinen, dass die von Kekulé analysirten Salze, das Natron- und Barytsalz saure Salze sind, d. h. nur ein Wasserstoffatom durch Metall ersetzt enthalten, während man gemäss der Abstammung der Aconsäure von der zweibasischen Itakonsäure und Bibrombrenzweinsäure auch die Aconsäure als zweibasisch ansprechen musste. Es wurde daher zunächst eine genauere Untersuchung der Salze vorgenommen.

Aconsaures Natron:

$$C_5 H_3 NaO_4 + 3 aq.$$

ist in Wasser sehr löslich; es bildet glänzende Platten oder langsam verdunstet, wohlausgebildete Krystalle, welche über Schwefelsäure verwittern.

Aconsaurer Baryt:

$$(C_5 H_3 O_4)_2 Ba$$

ist ebenfalls sehr leicht lösslich in Wasser, woraus er durch Alkohol zum Theil gefällt werden kann: aus heissem Alkohol krystallisirt er in feinen Nadeln. Beim Trocknen schrumpft er stark zusammen und verliert bei 150° ca. 2½ Moleküle Wasser.

Aconsaures Zink:

$$(C_5 H_3 O_4)_2 Zn + 8 aq.$$

krystallisirt in grossen messbaren Krystallen mit stark glänzenden Flächen; es schmilzt unter 100° in seinem Krystallwasser und bläht sich dann beim Trocknen auf.

Aconsaures Kupfer:

$$(C_5 H_3 O_4)_2 Cu + 4 aq.$$

krystallisirt in stark glänzenden blauen Prismen; es verliert sein Krystallwasser schwer und nimmt dabei eine schmutzig grüne Farbe an.

Aconsaures Silber:

$$C_5 H_3 Ag O_4$$

krystallisirt zum grössten Theil beim Erkalten der heissfiltrirten Lösung in kleinen glänzenden Blättchen. Beim Eindampfen der Mutterlauge zersetzt sich das Salz.

Aconsäure-Methyläther oder Methylaconsäure

$$(C_5 H_3 O_4) CH_3$$

Die Reaktion von Jodmethyl auf das eben beschriebene Silberaconat geht schon in der Kälte vor sich. Zur Vollendung derselben wurde im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt und der gebildete Acon-

säureäther vom Jodsilber durch Ausziehen mit Aether getrennt. Er krystallisirt aus dem Rückstand der ätherischen Lösung in langen Nadeln, ist in Aether leicht, in Alkohol ziemlich und in Wasser schwerlöslich; er schmilzt bei 85°.

Da sämmtliche eben beschriebenen Salze, sowie der Aether noch saure Reaktion zeigten, so schien es möglich, dass sich durch Behandlung des letzteren mit Basen methylaconsaure Salze würden bilden lassen.

Die Lösung des Aethers in verdünntem Alkohol wurde zu dem Zweck mit $Ba\,H_2\,O_2$ genau neutralisirt, wobei nicht unbedeutende Mengen Barytwasser verbraucht wurden und die Lösung gleichzeitig eine gelbe Färbung annahm, welche dem aconsaurem Baryt eigenthümlich ist. — Beim Stehen wurde die Lösung wieder sauer und verlangte zur Sättigung fast noch ebensoviel Barytwasser, als bei der ersten Neutralisation. Die Lösung setzt im Vacuo beim Verdunsten Krystalle ab, die aber schon unter dem Mikroscop als nicht einheitlich erkannt werden konnten. Aus dieser Substanz liessen sich durch Aether grosse Mengen Aconsäuremethyläthers extrahiren. Der in Aether unlösliche Rückstand erwies sich als aconsaurer Baryt $(C_5\,H_3\,O_4)_2\,Ba$. Es hatte also beim Barytzusatz schon in der Kälte eine theilweise Verseifung des Aconsäureäthers stattgefunden. Dieselben Erscheinungen wurden beim Schütteln der alkoholischen Lösung des Aconsäuremethyläthers mit Silberoxyd wahrgenommen.

Aconsäure und Essigsäureanhydrid.

Der Versuch durch Erhitzen der Aconsäure mit Essigsäureanhydrid bei 150° etwa im Molekül der Aconsäure vorhandenen Hydroxylwasserstoff durch Acetyl zu substituiren, gelang nicht — die Analyse ergab unveränderte Aconsäure: es kann also als bewiesen angenommen werden, dass diese Säure ausser dem Carboxyl kein Hydroxyl enthält.

Um die aus Vorstehendem sich ergebende Monobasicität der Aconsäure durch einen entscheidenden Versuch festzustellen, wurde dieselbe mit Natronlauge titrirt. Die Blaufärbung des Lakmus trat sofort nach Zusatz eines Aequivalents NaHO auf. Die Akonsäure ist demnach einbasisch. — Diese Thatsache ist um so interessanter, als Limpricht und Delbrück bei der homologen Mukonsäure ein genau gleiches Verhalten beobachtet haben. Leider haben dieselben diesen wichtigen Umstand nur durch Titriren der Mukonsäure und durch die Analyse des mukonsauren Baryts constatiren können, da die übrigen Salze nur schwierig krystallisiren.

Es wurde nun versucht, in gleicher Weise, wie Limpricht und Delbrück bei der Untersuchung der Mukonsäure verfuhren[1]), durch

[1]) Vergl. Delbrück. Inauguraldissert. Seite 26.

Kochen mit Barytwasser zu Spaltungsprodukten zu gelangen, welche die Constitution der Aconsäure aufklären konnten.

Zu diesem Zweck wurde Akonsäure in wässriger Lösung mit Barytwasser in einem Kölbchen mit Bunsen'schem Ventil gekocht; hierbei fand eine reichliche Abscheidung eines voluminösen, gelben, flockigen Niederschlages statt. — Nach mehrstündigem Kochen wurde von dem unlöslichen Barytsatz abfiltrirt und das Filtrat durch Schwefelsäure genau zersetzt.

Das so erhaltene Säuregemisch wurde nun mit Wasser destillirt, — es lieferte ein saures Destillat, welches Silberlösung beim Stehen oder Erwärmen reducirte. Die hierdurch wahrscheinlich gemachte Anwesenheit von Ameisensäure wurde durch das Bleisalz nachgewiesen, welches durch Digestion des sauren Destillats mit kohlensaurem Blei erhalten wurde und in Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem Bleiformiat übereinstimmte. Qualitativ wurde noch der Geruch des Ameisensäure-Aethyläthers beim Vermischen des mit Soda eingedampften Destillats mit Alkohol und Schwefelsäure constatirt. Da zur Darstellung des Bleisalzes die ganze Menge des Destillats verwendet worden war, und die Analyse desselben nur die Zahlen des Bleiformiats gegeben hatte, so beweist dies die alleinige Bildung von Ameisensäure, mit Ausschluss andrer flüchtiger Säuren.

Der Destillationsrückstand wurde zur Krystallisation eingedampft, beim Verdunsten schieden sich compacte Krystalldrusen ab, die leicht gereinigt werden konnten. Bei der Analyse ergaben dieselben die Zusammensetzung der Bernsteinsäure. Ein Theil dieser Säure wurde nun mit Ammoniak neutralisirt und daraus das Barytsalz, sowie das Silbersalz dargestellt. Beide waren den entsprechenden bernsteinsauren Salzen nach Eigenschaften und Zusammensetzung völlig analog. Die Identität des Zersetzungsproducts der Aconsäure mit der Bernsteinsäure erwies sich noch ferner durch den gleichen Schmelzpunkt 180°, die Anhydridbildung beim Erhitzen, den gelbrothen Niederschlag mit Eisenoxydsalzen und endlich durch die freiwillige Umwandlung des neutralen Ammoniaksalzes in das saure beim Stehen an der Luft.

Weniger scharfe Resultate ergab das Studium der Säuren in de schwerlöslichen Barytsalzen. Wenn der reichliche Niederschlag, welcher beim Kochen von Aconsäure mit Barytwasser entsteht, auf ein bedecktes Filter gebracht und ohne Verzug im Bunsen'schen Kohlensäure-Apparat zersetzt wurde, so ergab sich im Durchschnitt ein Kohlensäuregehalt von 4 pCt. — eine Zahl, die zu gering ist, um die Kohlensäure als wesentliches Zersetzungsprodukt der Aconsäure ansehen zu können.

Wird der Niederschlag mit Schwefelsäure zersetzt, und mit Aether extrahirt, — so erhält man eine ölige Säure, die zur directen Analyse nicht brauchbar ist. Es wurden daraus das Baryt- und das Silbersalz

dargestellt, die aber auch nicht krystalisirt erhalten werden konnten, und analysirt. Die Resultate dieser Analysen lassen auf eine Oxyitaconsäure schliessen, welche sich nach folgender Gleichung bilden könnte:

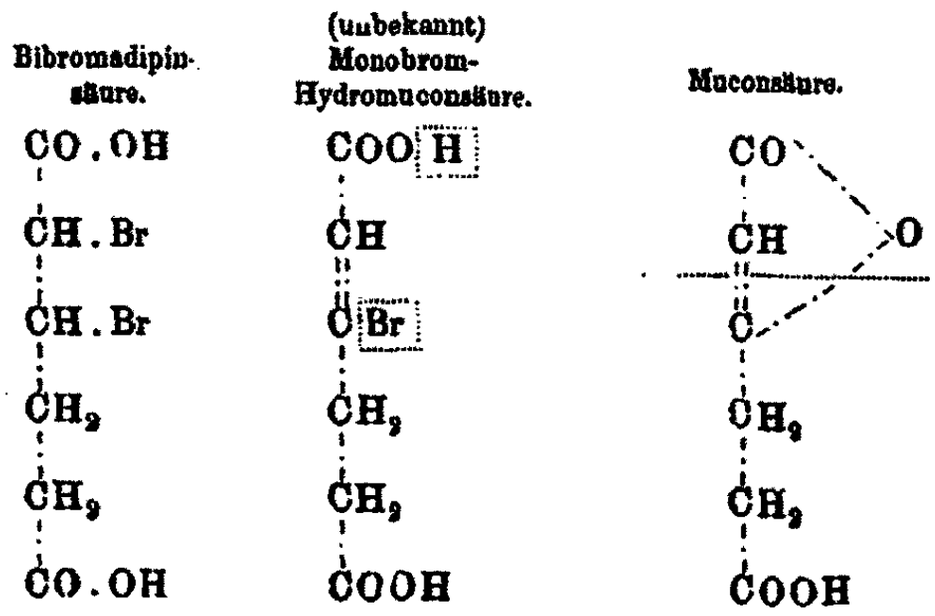
$$C_5 H_4 O_4 + H_2 O = C_5 H_6 O_5 ,$$

doch soll die Bildung dieser Säure, sowie ihre Zusammensetzung, noch einer weiteren Untersuchung unterzogen werden [1]). Ihre Bildung würde als Zwischenstufe anzusehen sein des Zerfallens der Aconsäure in Ameisensäure und Bernsteinsäure:

$$C_5 H_4 O_4 + H_2 O = C_5 H_6 O_5$$
$$C_5 H_6 O_5 + H_2 O = C H_2 O_2 + C_4 H_6 O_4 .$$

Diese Zersetzungsweise der Aconsäure läuft also wiederum vollkommen parallel der von Limpricht und Delbrück an der Muconsäure beobachteten. Während Muconsäure Essigsäure und Bernsteinsäure liefert, giebt unter gleichen Bedingungen ihr nächst niedriges Homologes, die Aconsäure, Ameisensäure und Bernsteinsäure.

Delbrück erklärt die Monobasicität und das Zerfallen der Muconsäure in der Weise, dass in dieser Säure nur ein Carboxyl vorhanden wäre, das zweite aber bei der Entziehung des zweiten Molekül HBr aus der Bibromadipinsäure seinen Wasserstoff verloren habe, so dass der Sauerstoff des Carboxylhydroxyls in folgender Weise den Rest CO mit einem anderen Kohlenstoffatom der Säure verkettet:

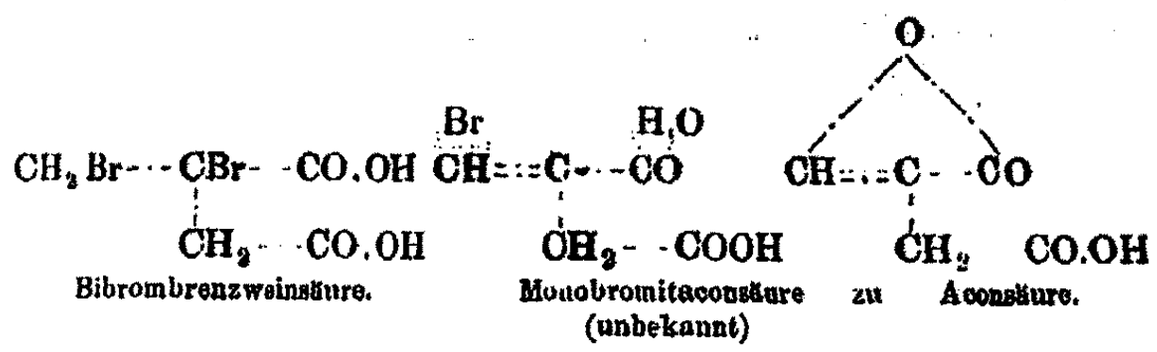


Hiernach wäre die Muconsäure einerseits als Säure, andrerseits als ein dem Laktid ähnliches Anhydrid zu betrachten.

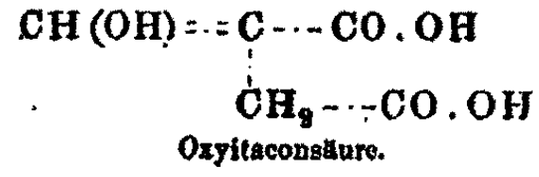
Diese auf den ersten Blick unwahrscheinliche Formulirung gewinnt durch die Monobasicität der Aconsäure, eine wichtige Stütze. Die Umwandlung der Itabibrombrenzweinsäure zu Aconsäure und das Zerfallen der letzteren, liesse sich danach so auffassen:

---

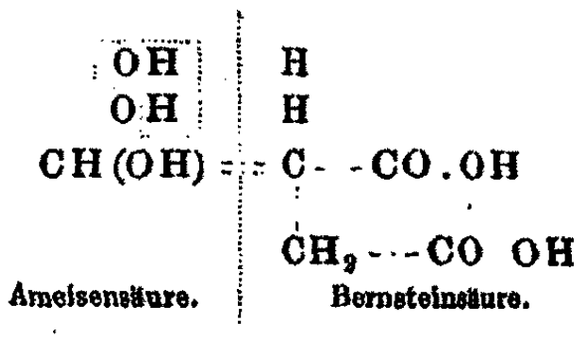
[1]) Herr Blumentual ist in meinem Laboratorium mit der weiteren Untersuchung der Aconsäure beschäftigt. Liebermann.



Aconsäure wird durch Wasseraufnahme beim Kochen mit BaH_2O_2 zu



und bei weiterer Wasserzufuhr durch Barytwasser zu



Die vorstehende Arbeit habe ich auf Veranlassung von Herrn Dr. Liebermann unternommen und unter seiner Leitung ausgeführt.

Berlin, Organisches Laboratorium der Gewerbe-Akademie.

---

82. M. Ballo: Ueber die Einwirkung des Oxalsäureäthyläthers auf Naphtylamin.

(Aus den Verhandlungen der ungarischen Akademie der Wissenschaften.)

(Eingegangen am 15. März.)

Bei dem Studium der Einwirkung des oxalsauren Aethyläthers auf Naphtylamin wurde gefunden, dass die Reaktion verschieden verläuft, je nachdem die Substanzen in trockenem Zustande oder in alkoholischer Lösung auf einander einwirken.

Erhitzt man 1 Mol. oxalsaures Aethyl mit 1 Mol. Naphtylamin mit wenig Alkohol von etwa 90 pCt., am besten in zugeschmolzenen Röhren 2—3 Stunden im Wasserbade, so erstarrt der Röhreninhalt nach dem Erkalten zu einem Krystallbrei. Man filtrirt, presst ab und krystallisirt mehrmals aus Alkohol um. Diese Substanz ist das Naphtylaminsalz der Naphtyloxaminsäure und hat die Zusammensetzung $C_2O_2\begin{matrix}NH\\OH\end{matrix}C_{10}H_7, C_{10}H_7NH_2$. Sie bildet sich in noch reichlicherer Menge, wenn 1 Mol. Aether mit 2 Mol. Naphtylamin auf

die angegebene Weise behandelt wird. Dieses Salz entsteht demnach nach folgender Gleichung:

$$C_2O_2 \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} + 2C_{10}H_7NH_2 + H_2O = 2C_2H_5OH + C_2O_2 \begin{matrix} NHC_{10}H_7 \\ OHC_{10}H_7NH_2 \end{matrix}$$

Die Analysen desselben führten zu folgenden Zahlen:

	Berechnet.	Gefunden.			
C	73.7	73.8	74.2	73.8	—
H	5.0	5.6	5.4	5.1	—
N	7.8	—	—	—	7.1

Der Stickstoffgehalt fiel etwas zu niedrig aus, weil einerseits die Substanz schon beim Zusammenreiben mit dem warmen Natronkalk bedeutend nach Naphtylamin roch, und andererseits beim Titriren der frei gebliebenen Säure der Sättigungspunkt in Folge der sich ausscheidenden Kohlenwasserstoffe sehr schwer zu treffen war.

Das naphtyloxaminsaure Naphtylamin krystallisirt aus Alkohol, besonders aber aus der heissen wässrigen Lösung beim Erkalten in sehr schönen, weissen Nadeln, die bei 154° zu schmelzen beginnen, sich aber dabei unter reichlicher Entwickelung nach Naphtylamin riechender Dämpfe zersetzen. In heissem Wasser löst es sich in ziemlicher Menge, der grösste Theil scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Es löst sich ferner in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aether. In stark verdünnter Salzsäure löst es sich beim Erwärmen ebenfalls auf; lässt man erkalten, so scheidet sich die freie Naphtyloxaminsäure in schön weissen, büschelförmig gruppirten Nadeln aus, im Filtrat erzeugt Ammoniak einen aus Naphtylamin und wahrscheinlich aus naphtyloxaminsaurem Ammonium bestehenden Niederschlag. Chlorcalcium erzeugt in der wässrigen Lösung einen aus naphtyloxaminsaurem Calcium bestehenden Niederschlag.

Erwärmt man hingegen den trockenen Oxalsäureäther mit Naphtylamin (bei einem Ueberschuss des ersteren), einige Zeit bis zum Kochen, und zieht das nach dem Erkalten erstarrende Produkt mit siedendem Weingeist aus, so krystallisirt aus der alkoholischen Lösung der Aethyläther der Naphtyloxaminsäure heraus, zurückbleibt ungelöst ein weisser, pulveriger, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln beinahe ganz unlöslicher Körper, welcher bei 231° schmilzt und bald darauf in feinen weissen, oft irisirenden Krystallen sublimirt.

Der bei dieser Reaktion nach folgender Gleichung

$$C_2O_2 \begin{matrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{matrix} + C_{10}H_7NH_2 = C_2O_2 \begin{matrix} NHC_{10}H_7 \\ OC_2H_5 \end{matrix} + C_2H_5OH,$$

erhaltene Aether, ergab bei der Analyse folgende Resultate:

	Berechnet.	Gefunden.		
C	69.13	69.25	70.4	—
H	5.35	5.33	5.5	—
N	5.76	—	—	5.90

Der **Naphtyloxaminsäureäthyläther** krystallisirt aus Alkohol in oft büschelförmig gruppirten Nadeln. Schmilzt bei 106°. Löst sich in Alkohol, leichter in heissem als kaltem; in Wasser scheint er ganz unlöslich zu sein. In Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst er sich leicht, schwieriger in Aether. Mit Salpetersäure gekocht löst er sich unter Brausen und Entwickelung rother Dämpfe zu einer gelben Flüssigkeit auf, bei deren Erkalten sich ein gelber Körper ausscheidet. Barytwasser verseift ihn beim gelinden Erwärmen; Ammoniak wandelt ihn, wie es scheint in das Amid der Naphtyloxaminsäure um. Die beim Erwärmen des Aethers mit verdünntem wässrigem Ammoniak erhaltenen feinen weissen Nadeln schmolzen bei etwa 205°, konnten jedoch wegen Mangel an Substanz nicht näher untersucht werden.

Um die freie **Naphtyloxaminsäure** $C_2O_2 \begin{matrix} NH \\ OH \end{matrix} C_{10}H_7$ zu gewinnen, wurde das oben beschriebene Naphtylaminsalz derselben in heisser, sehr verdünnter Salzsäure gelöst; beim Erkalten dieser Lösung schied sich die Säure in feinen weissen, büschelförmig gruppirten Nadeln grösstentheils aus. Man erhält denselben Körper durch Verseifung des Aethyläthers mit Barytwasser, Zerlegung des gebildeten Bariumsalzes mit sehr verdünnter Schwefelsäure und Auslaugen des weissen Niederschlages mit Alkohol. Man krystallisirt aus Aether um. Die aus dem Naphtylaminsalz erhaltenen Krystalle färben sich an der Luft, wenn auch nur Spuren der naphtylaminhaltigen Mutterlauge ihnen noch anhängt, nach und nach violett. Beim Erhitzen derselben beginnen bei 175° sich Dämpfe zu entwickeln, und bei 180° schmelzen dann die Krystalle unter starkem Aufblähen und Dampfentwickelung. Die Dämpfe riechen stark nach Naphtylamin. Die Säure löst sich leicht in Alkohol, schwerer in Aether, schwer in kaltem, aber leichter in heissem Wasser.

Die **Salze** dieser Säure blähen sich beim Erhitzen auf und entwickeln viel, ebenfalls stark nach Naphtylamin riechende Dämpfe; dann bleibt eine sehr schwer verbrennliche Kohle zurück.

Das **naphtyloxaminsaure Kalium**: $C_2O_2 \begin{matrix} NH \\ OK \end{matrix} C_{10}H_7$, wird erhalten, wenn man die freie Säure in erwärmter nicht zu concentrirter Kalilauge löst; beim Erkalten scheidet es sich in hübschen Krystallen aus. Es ist wasserfrei, denn es verlor nach mehrstündigem Trocknen bei 110° Nichts an Gewicht. Beim Verbrennen giebt es nur sehr schwierig kohlenfreies Kaliumcarbonat, nach der Umwand-

lung desselben in Sulfat aber verbrannte die Kohle leicht. Um möglicherweise hiebei gebildetes K_2S oder K_2SO_3 zu zerstören, wurde das Sulfat nochmals mit Schwefelsäure behandelt. Aus 0.0632 Substanz wurden so 0.0202 K_2SO_4 erhalten. Dies giebt 14.3 pCt. Kalium, während die obige Formel nur 10.8 pCt. verlangt. Dieser Fehler rührt daher, weil mir nur sehr geringe Mengen des Salzes zur Verfügung standen, und dasselbe von der anhängenden kalihaltigen Mutterlauge durch Umkrystallisiren nicht gereinigt werden konnte.

Das Bariumsalz $\left[C_2O_2\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}C_{10}H_7\right]_2Ba$, durch Verseifung des Aethers mit Barytwasser erhalten, ist ein in Wasser schwer lösliches, weisses krystallinisches Pulver, welches beim Erhitzen sich stark aufbläht und eine sehr schwer verbrennliche Kohle zurücklässt, aus welcher das Bariumcarbonat nur nach mehrstündigem, starkem Glühen rein weiss erhalten werden konnte. 0.2408 Substanz gaben 0.0854 $BaCO_3$; daraus berechnet sich 24.6 pCt. Ba, die Formel verlangt 24.24 pCt. Dieses Salz ist ebenfalls wasserfrei denn es verlor bei längerem Erwärmen auf 140° Nichts an Gewicht.

Das Calciumsalz: $\left[C_2O_2\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}C_{10}H_7\right]_2Ca$, wurde erhalten indem man die Lösung des Naphtylaminsalzes mit einer Chlorcalciumlösung versetzte. In der heissen Lösung entsteht nicht sogleich ein Niederschlag, nach einigen Augenblicken scheiden sich aber rasch sich vermehrende Flocken von deutlich ausgebildeten Krystallaggregaten ab. In zwei Proben verschiedener Darstellung wurden 8.18 und 8.34 pCt. Ca gefunden; die Formel verlangt 8.52 pCt. Auch dieses Salz ist sehr schwer verbrennlich und bildet sich nach der Gleichung:

$$2\left[C_2O_2\begin{matrix}NH\\OH\end{matrix}C_{10}H_7,\ C_{10}H_7NH_2\right]+CaCl_2$$
$$=\left[C_2O_2\begin{matrix}NH\\O\end{matrix}C_{10}H_7\right]_2Ca+2C_{10}H_7NH_2HCl.$$

Mischt man die alkoholischen Lösungen von 1 Mol. Methyloxalat mit 2 Mol. Naphtylamin bei gewöhnlicher Temperatur, so entsteht sogleich ein Brei von flimmernden, blättrigen Krystallen, welcher abfiltrirt, abgepresst und durch Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt wird. Derselbe Körper bildet sich auch, wenn man beide Substanzen im trocknen Zustande bis zum Schmelzen der Base erwärmt, und das Produkt aus gewöhnlichem (90 procentigem) Weingeist umkrystallisirt. Die so erhaltene Substanz ist aber kein Derivat der Oxaminsäure, sondern neutrales oxalsaures Naphtylamin; denn in seiner wässrigen Lösung entsteht durch Chlorcalcium sogleich ein Niederschlag von oxalsaurem Calcium und aus der davon abfil-

trirten Lösung scheidet Ammoniak Naphtylamin aus, beim Erhitzen derselben auf 200° aber bildet sich unter CO-, CO_2- und Naphtylaminentwickelung das Zinin'sche Oxanaphtalid und Formamid. Die Umsetzung zwischen Methyloxalat und Naphtylamin bei gewöhnlicher Temperatur und in alkoholischer Lösung erfolgt demnach nach folgender Gleichung:

$$C_2 O_2 \begin{matrix} O\,CH_3 \\ O\,CH_3 \end{matrix} + 2\,C_{10}\,H_9\,N + 2\,H_2\,O = (C_{10}\,H_9\,N)_2\,H_2\,C_2\,O_4 + 2\,CH_3\,OH.$$

Der aus 0.2740 Grm. des lufttrockenen Salzes erhaltene Niederschlag von Calciumoxalat gab beim Erhitzen 0.0682 Grm. $CaCO_3$; dies entspricht 22.4 pCt. Oxalsäure, die Formel $(C_{10}H_9N)_2H_2C_2O_4 + H_2O$ verlangt 22.83 pCt.

Pest, im März 1873.

---

83. Ernst Schulze: Ueber die Zusammensetzung des Wollfetts. Zweite Mittheilung.

(Eingegangen am 16. März.)

In einer früheren Mittheilung[1]) habe ich gezeigt, dass im Wollfett neben Cholesterin ein zweiter Alkohol sich findet und habe angegeben, wie man denselben vom Cholesterin trennen kann. Dieser Alkohol ist nach der Formel $C^{26}H^{43}.OH$ zusammengesetzt, ist also isomer mit Cholesterin, und ich schlage daher für denselben den Namen Isocholesterin vor.

Bei der Analyse des Isocholesterins wurden folgende Zahlen erhalten:

	Berechnet für $C^{26}H^{44}O$.	Gefunden. 1.	2.
C	83.87	83.59	83.77
H	11.83	11.96	12.00
O	4.30	4.45	4.23

Die merkwürdigste Eigenschaft des Isocholesterins ist, dass dasselbe aus Aether und Aceton in feinen durchsichtigen Nadeln krystallisirt, (welche nach dem Abfiltriren und Trocknen eine weisse, lockere, glänzende Masse bilden), aus Alkohol dagegen in gallertartigen Massen oder, wenn die Lösung verdünnt ist, in weissen Flocken sich ausscheidet. Eine concentrirte Lösung in heissem Alkohol gesteht beim Erkalten zu einer durchscheinenden Gallerte, aus welcher beim Umkehren des Gefässes keine Flüssigkeit ausfliesst.

---

[1]) Diese Ber. V, S. 1075.

Das Isocholesterin schmilzt bei 137—138° zu einer farblosen, unkrystallinisch erstarrenden Flüssigkeit. In höherer Temperatur verflüchtigt es sich anscheinend unzersetzt. Es löst sich, wie das Cholesterin, leicht in heissem Eisessig; beim Erkalten scheidet sich eine lose Verbindung mit Essigsäure in weissen Flocken aus, welche beim Schmelzen die Essigsäure verliert.

Der Benzoësäure-Isocholesterin-Aether, dessen Darstellung schon in der früheren Mittheilung angegeben wurde, löst sich sehr wenig in heissem Alkohol, leichter in heissem Aceton, noch leichter in Aether. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet er sich als weisses Krystallpulver aus, welches unter dem Mikroskop als aus feinen Nadeln zusammengesetzt erscheint. Aus Aceton krystallisirt er in glänzenden, büschelförmig vereinigten Nadeln. Er ist nach der Formel $C^{26}H^{43}.O.C^{7}H^{5}O$ zusammengesetzt und also isomer mit dem Benzoësäure Cholesterin-Aether. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C^{33}H^{46}O^{2}$	Gefunden.
C	83.19	82.96
H	10.09	10.53
O	6.72	6.51

Zur Bestätigung der obigen Formel kann noch dienen, dass 3.00 Grm. des Aethers bei der Zerlegung mit alkoholischer Kalilauge 2.38 Grm. Isocholesterin gaben (die berechnete Menge beträgt 2.35 Grm.).

Zur Darstellung des Essigsäure-Isocholesterin-Aethers wurde Isocholesterin mit Chloracetyl erwärmt, bis die Salzsäure-Entwicklung vorüber war, die Flüssigkeit dann in ein Rohr eingeschmolzen und noch einige Stunden im Wasserbade erwärmt. Der nach dem Verdunsten des überschüssigen Chloracetyls zurückbleibende Aether löste sich sehr leicht in Alkohol, war aber nicht krystallisirt zu erhalten; er schied sich beim Verdunsten der Lösung in weissen, unkrystallinischen Massen aus.

Phosphorsuperchlorid wirkt bei gelindem Erwärmen auf das Isocholesterin ein und verwandelt es in eine bräunliche, leicht schmelzende Masse. Durch Eintragen in Wasser wurde dieselbe vom überschüssigen PCl^{5} und vom $PCl^{3}O$ befreit. Das zurückbleibende Isocholesterinchlorid löste sich leicht in Aether, schwieriger in Alkohol. Beim Verdunsten der Lösung schied es sich in gelben, harzartigen Massen aus. Die Analyse ergab 9.58 pCt. Cl, während die Formel $C^{26}H^{43}Cl$ 9.09 pCt. verlangt.

Gemenge von Cholesterin und Isocholesterin zeigen einen um 10—15° niedrigeren Schmelzpunkt, als ihn jeder der beiden Alkohole für sich besitzt und erstarren unkrystallinisch.

Aus den Resultaten, welche die Untersuchungen des Wollfetts bis jetzt ergeben haben, geht also hervor, dass der in Weingeist unlösliche Theil des Wollfetts Verbindungen des Cholesterins und des Isocholesterins mit Säuren der Fett-Reihe und mit Oelsäure[1]) enthält, während dagegen in dem in Weingeist löslichen Theile freies Cholesterin und Isocholesterin, daneben vermuthlich Verbindungen dieser Alkohole mit Essigsäure sich finden. In dem in Weingeist löslichen Theile des von mir untersuchten Wollfetts überwog jedoch das Cholesterin sehr bedeutend das Isocholesterin, wie ich schon früher bemerkt habe.

Neben Cholesterin und Isocholesterin scheint noch ein Alkohol von niedrigerem Kohlenstoffgehalt im Wollfett vorzukommen. Denn das rohe Gemenge der Alkohole, wie es durch Zerlegung des Wollfetts mit alkoholischer Kalilauge erhalten wurde, besass nur einen Kohlenstoffgehalt von 81.5 pCt. Die Menge dieser kohlenstoffärmeren Substanz konnte jedoch in dem von mir untersuchten Wollfett nur eine sehr geringe sein. Denn durch mehrmaliges Umkrystallisiren des genannten rohen Gemenges aus Alkohol erhielt ich eine Masse, welche die Elementarzusammensetzung des Cholesterins besass, welche also nur aus einem Gemenge von Cholesterin und Isocholesterin bestehen konnte. Es gelang mir ferner nicht, aus dem in der früher beschriebenen Weise dargestellten Gemenge der Benzoësäure-Aether ausser Benzoësäure-Cholesterin-Aether und Benzoësäure-Isocholesterin-Aether noch ein anderes Produkt zu isoliren.

Es möge jedoch noch bemerkt werden, dass das Mengenverhältniss, in welchem Cholesterin und Isocholesterin im Wollfett vorkommen, sowie auch die Elementarzusammensetzung des Wollfetts nicht mit der Annahme übereinstimmen, dass der im Weingeist unlösliche Theil des Wollfetts nur aus zusammengesetzten Aethern des Cholesterins und Isocholesterins besteht.

Denn bei Zerlegung dieses Wollfett-Theils erhielt ich auf 125 Grm. des rohen Gemenges der Alkohole etwa 250 Grm. Fettsäuren Nimmt man aber z. B. an, dass der in Weingeist unlösliche Theil des Wollfetts aus gleichen Aequivalenten von Stearinsäure-Cholesterin-Aether, Oelsäure-Cholesterin-Aether und den entsprechenden Isocholesterin-Verbindungen besteht, so müssten 100 Th. desselben 58.8 Th. Cholesterin + Isocholesterin und 44.7 Th. Stearinsäure + Oelsäure geben.

Die Verbindungen des Cholesterins und Isocholesterins mit den Fettsäuren enthalten ferner sämmtlich mehr als 81 pCt. C; die Verbindung mit Stearinsäure z. B. enthielt 82.8 pCt. C. Eben so hoch

---

[1]) Das Vorkommen von Stearinsäure und von Oelsäure im Wollfett ist von Ulbricht und Reich nachgewiesen worden (Ann. d. Landw. 49, 122).

ist der Kohlenstoffgehalt der Verbindung mit Oelsäure. Das Wollfett dagegen enthält nach den mir vorliegenden Analysen nur 77—78 pCt. C.

Da nun die etwa vorhandene geringe Menge eines kohlenstoffärmeren Alkohols zur Bindung dieses grossen Ueberschusses von Säuren unmöglich hinreichen kann, so scheint es fast, als ob der in Weingeist unlösliche Theil des Wollfetts ein Gemenge sei von freien Fettsäuren und zusammengesetzten Aethern des Cholesterins und Isocholesterins. Doch muss bei dieser Annahme auffallend erscheinen, dass diese freien Säuren nicht durch Weingeist gelöst werden können. Weitere Untersuchungen müssen über diesen Punkt Aufklärung verschaffen.

Zürich, landwirthsch. Laboratorium des Polytechnikums.

---

84. C. Engler und A. Leist: Ueber das Aceto-Cinnamon und einige andere bei der trocknen Destillation von zimmtsaurem mit essigsaurem Kalk entstehenden Produkte.

(Eingegangen am 17. März.)

Unterwirft man ein inniges Gemisch molekularer Mengen essigsauren und zimmtsauren Kalks der trocknen Destillation, so entsteht ein öliges Destillat, welches sich durch fractionirte Destillation in verschiedene Körper trennen lässt. Die Ausbeute an dem rohen Gemisch beträgt ca. 35 pCt. von dem Gewicht des angewandten zimmtsauren Kalks.

Das Aceto-Cinnamon $C^6H^5 CH : CH . CO . CH^3$ wurde durch mehrmaliges Fractioniren des zwischen 220 und 270° siedenden Theiles des Rohproduktes erhalten. Dasselbe bildet frisch bereitet eine schwach gelblich gefärbte, mit der Zeit sich etwas dunkler färbende ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Das spec. Gewicht ist = 1,008, der Siedepunkt liegt bei 240—241°.

Die Verbindung mit saurem schwefligsaurem Kali erhält man leicht beim Schütteln des Ketons mit wässrigem saurem schwefligsaurem Kali. Dabei findet zuerst Lösung, später Ausscheidung der krystallisirten Verbindung statt. Vermittelst dieser Eigenschaft des Aceto-Cinnamons lassen sich aus den niedriger und höher siedenden Fractionen, die bei der Darstellung abfallen, noch beträchtliche Mengen desselben isoliren. Man braucht nur diese Flüssigkeiten mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Kali heftig durchzuschütteln und die nach einiger Zeit gebildete Krystallisation nach Trennung von der Flüssigkeit vermittelst verdünnter Schwefelsäure zu zerlegen, um das Keton sofort rein zu erhalten.

Die Einwirkung von Chlor und Brom auf das Aceto-Cinnamon ergab noch keine befriedigenden Resultate; ebenso wurden auch bei der Nitrirung noch keine reinen Produkte erhalten. Um jedoch den in letzter Zeit von Beilstein aufgestellten Satz, dass bei der Nitrirung von Benzolderivaten mit langer Seitenkette die Gruppe NO^2 leicht in die Metastellung tritt, auf seine allgemeine Richtigkeit zu prüfen, haben wir, da die Seitenkette des Aceto-Cinnamons eine ungewöhnlich lange ist, die beim Nitriren erhaltene rohe Masse direkt mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydirt. Aus dem dabei erhaltenen Säuregemisch liess sich mit Sicherheit eine verhältnissmässig beträchtliche Menge Metanitrobenzoësäure isoliren, die durch Analyse und insbesondere ihre Leichtlöslichkeit in Wasser als solche constatirt wurde. Daneben wurde auch Paranitrobenzoësäure nachgewiesen.

Die Addition von Wasserstoff vermittelst Natriumamalgams zu dem in Weingeist gelösten Aceto-Cinnamon ergab einen nach längerer Zeit fest werdenden Alkohol, jedoch in so geringer Menge, dass seine vollkommene Reinigung noch nicht ausgeführt werden konnte. Wir haben ihn bis jetzt nur in Form einer noch gefärbten krystallinischen Masse von dem Schmelzpunkt 68° erhalten Aus den Analysen zu schliessen, nimmt das Aceto-Cinnamon nicht wie die übrigen Ketone nur 2, sondern 4 Atome Wasserstoff auf, und es muss demnach die Constitution desselben durch die Formel

$$C^6 H^5 . CH^2 . CH^2 . CH . \begin{cases} OH \\ CH^3 \end{cases}$$

ausgedrückt werden. Diese Verbindung, ein Pseudobutylbenzolalkohol, wäre der vierte isomere Alkohol dieser Zusammensetzung, da ausser ihm noch das Thymol, das Cymophenol und der Cuminalkohol die Zusammensetzung $C^{10} H^{14} O$ zeigen.

In dem unter 220° siedenden Theil des Rohproduktes befinden sich beträchtliche Mengen von Benzol, etwas Toluol, sowie ein constant bei 119° siedender Kohlenwasserstoff, dessen Analyse Werthe ergab, die sich am einfachsten auf die Formel $C^5 H^6$ oder $C^{10} H^{12}$ reduciren. Wir behalten uns vor, über diese Verbindung nach Ausführung der Dampfdichtebestimmung und der Untersuchung seines sonstigen Verhaltens weitere Mittheilungen zu machen.

In demselben Theil des Rohproduktes haben wir ferner beträchtliche Mengen von Styrol nachgewiesen. Siedepunkt und Zusammensetzung stimmen genau mit denjenigen des Styrols aus dem Storax, auch ging jenes ebenso wie dieses beim Erhitzen auf 180—200° im zugeschmolzenen Rohr in Metastyrol über. Diese letztere Prüfung führten wir aus, weil nach Versuchen von Gerhardt und Cahours (Ann. Ch. Pharm. XXXVIII. 96) beim Erhitzen des zimmtsauren Baryts mit Baryt sich ein Styrol bildet, das beim Erhitzen nicht in

Metastyrol übergeht. Da das von uns nachgewiesene Styrol auf analoge Weise wie dasjenige von Gerhardt und Cahours, nur statt aus dem Barytsalz aus dem Kalksalz entstanden war, so hätte es die Differenz in den Eigenschaften von dem gewöhnlichen Styrol, wenn eine solche vorhanden wäre, auch zeigen müssen. Unser Versuch beweist, dass eine solche Differenz nicht existirt, und es findet dadurch die von Blyth und Hofmann (Ann. Ch. Pharm. LIII. 324) ausgesprochene Vermuthung ihre Bestätigung, dass die Eigenschaft des Styrols aus zimmtsaurem Baryt, nicht in Metastyrol überzugehen, nur durch eine Beimischung bedingt ist.

Polystyrol. Aus dem zwischen 290 und 330° aufgefangenen Theil des Rohproduktes schieden sich nach längerem Stehen wohlausgebildete tafelförmige Krystalle ab, welche nach Trennung von der Mutterlauge aus Aether umkrystallisirt wurden. Aus den mit diesen Krystallen ausgeführten Analysen berechnet sich die Zusammensetzung C^nH^n und haben wir es demnach höchst wahrscheinlich mit einem Polystyrol, vielleicht mit dem Körper

$$\begin{array}{c} C^6H^5 . CH . CH^2 \\ \vdots \qquad \vdots \\ C^6H^5 . CH . CH^2 \end{array}$$

zu thun. Der Schmelzpunkt dieses Kohlenwasserstoffs liegt bei 117°, den Siedepunkt haben wir der geringen Menge, in welcher wir ihn bis jetzt isolirt haben, wegen nicht bestimmen können. Jedoch steht soviel fest, dass er unzersetzt überdestillirt.

Derselbe Kohlenwasserstoff bildet sich in verhältnissmässig beträchtlicherer Menge, wenn man zimmtsauren Kalk für sich allein der trocknen Destillation unterwirft.

Die über 330° siedenden Produkte, welche einen nicht unbeträchtlichen Theil des Rohmaterials ausmachen, konnten bis jetzt noch nicht näher untersucht werden. Durch Destillation zersetzen sie sich theilweise und werden schliesslich dickflüssig, fast fest. Beim Analysiren desjenigen Theils, welcher bei der Destillation noch dünnflüssig übergeht, haben wir bei drei verschiedenen Darstellungen immer constante Zahlen gefunden. Dieselben stimmen mit der Formel eines Mesityloxydes des Aceto-Cinnamons, $C^{20}H^{18}O$, welches sich durch Austritt von 1 Mol. Wasser aus 2 Mol. Aceto-Cinnamon auf ganz analoge Weise wie das gewöhnliche Mesityloxyd aus dem Aceton gebildet haben kann.

Das eigentliche Keton der Zimmtsäure selbst, das wir in den höher siedenden Produkten aufgesucht haben, und zu dessen Gewinnung eine Partie zimmtsauren Kalks für sich allein der trocknen Destillation unterworfen wurde, konnten wir nicht nachweisen.

Halle, den 15. März.

85. C. Engler und A. Leist: Eine weitere neue Methode zur Darstellung von Ketonen.

(Eingegangen am 17. März.)

Die geringe Ausbeute an dem in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Methylketon der Zimmtsäure gab uns Veranlassung, zur Darstellung jenes Ketons statt von der Zimmtsäure von dem weit billigeren Aldehyd der Zimmtsäure auszugehen, insbesondere da wir in dem Lehrbuch der organischen Chemie von Butlerow eine als Originalabhandlung uns unbekannte Angabe fanden, wonach die Natriumverbindung eines Aldehyds mit der Chlorverbindung eines einwerthigen Kohlenwasserstoffcomplexes das betreffende Keton liefere.

Wir behandelten aus käuflichem Zimmtöl abgeschiedenen reinen Zimmtaldehyd vorsichtig mit Natrium und erhielten dabei unter schwacher Gasentwicklung eine feste grobkrystallinische Natriumverbindung, mit deren Reindarstellung wir uns nicht weiter befassten. 1 Gewichtstheil dieser Verbindung wurde mit 1 Gewichtstheil Jodmethyl im zugeschmolzenen Glasrohr 24 Stunden bei 120—130° erhitzt, dann das Produkt der Destillation unterworfen. Aus dem erhaltenen Destillat wurde das zwischen 240 und 245° Siedende abgeschieden und nach nochmaligem Fractioniren analysirt. Die gewonnenen Zahlen stimmen mit der Formel des Acetocinnamons, und auch in den sonstigen Eigenschaften: Geruch, Löslichkeit, Verhalten gegen saure schwefligsaure Alkalien, zeigte sich völlige Uebereinstimmung mit dem durch trockne Destillation von zimmtsaurem und essigsaurem Kalk erhaltenen Keton. Die Ausbeute — wir erhielten aus ca. 100 Gr. reinen Zimmtaldehyds nur ca. 5 Gr. des Ketons — war aber so gering, dass an eine practische Verwerthung dieser Reaction zur Gewinnung von Aceto-Cinnamon nicht zu denken war.

Wir versuchten hierauf, den Zimmtaldehyd auf eine andere Weise in den Methylketon umzuwandeln und bedienten uns hiezu einer Reaction, die zur Bildung von Ketonen bis jetzt noch nicht angewendet worden ist, die aber zu der neuen Synthese der Ketone nach Merz und Kollarits in einer gewissen verwandtschaftlichen Beziehung steht.

Die genannten Chemiker haben durch Erhitzen von Benzoesäure und Benzol bei Gegenwart von wasserfreier Phosphorsäure Benzophenon dargestellt. Wir gingen von dem Aldehyd und dem Alkohol aus und versuchten durch Abspaltung eines Mol. Wasser aus diesen beiden das betreffende Keton zu erhalten, nur dass wir, da die Phosphorsäure hie und da ungünstige Resultate lieferte, uns theilweise des Chlorzinks als wasserentziehenden Agens bedienten.

Molekulare Mengen Zimmtaldehyd und Methylalkohol wurden am aufwärtsstehenden Kühler mit überschüssigem trocknem Chlorzink

einen Tag lang im Kochen erhalten, schliesslich die flüchtigen Produkte abdestillirt. Auch aus diesem Destillat liess sich Acetocinnamon abscheiden, die Menge desselben war aber wiederum so gering, dass sich auch diese Methode zur Darstellung einigermassen beträchtlicher Mengen Acetocinnamons durchaus nicht eignet. Auch der unter Anwendung von wasserfreier Phosphorsäure in der verschiedensten Weise abgeänderte Versuch ergab keine günstigeren Resultate.

Um schliesslich zu prüfen, ob die angegebene Bildungsweise des Acetocinnamons eine allgemeine ist, wurden noch Versuche der Darstellung des Benzophenons aus Bittermandelöl und Phenol, sowie des Acetophenons aus Bittermandelöl und Methylalkohol angestellt. Während wir bei ersterem bis jetzt noch kein günstiges Resultat erhielten, ergab der zweite Versuch zweifellos Acetophenon, wenn auch wieder nur in sehr geringer Menge.

Nach diesen Versuchen bilden sich Ketone aus einem Alkohol und einem Aldehyd unter Austritt eines Mol. Wasser nur dann, wenn der Alkohol der fetten Reihe angehört, jedoch auch hiebei verläuft die Reaction in wesentlich anderer Richtung, denn wir mussten immer sehr viel Material verwenden, um das entstehende Keton nur mit Sicherheit nachweisen zu können. Offenbar bilden sich der Hauptsache nach Verbindungen, welche ihrer Constitution nach mit denjenigen übereinkommen, die A. Baeyer durch Einwirkung von Aldehyden auf Phenole erhalten hat. In der That bemerkten wir bei der Darstellung sowohl des Acetocinnamons als auch des Acetophenons das Auftreten beträchtlicher Mengen von Farbstoffen. Bei ersterem Versuch entstand ein schön rother in Alkohol und Aether löslicher, bei letzterem ein prachtvoll violett gefärbter Farbstoff. Da jedoch die Untersuchung dieser Stoffe uns zu sehr auf das von A. Baeyer bearbeitete Gebiet der Phenol- etc. Farbstoffe geführt hätte, haben wir keine weiteren Versuche mit denselben angestellt.

Bei einem Vorversuch, den wir anstellten, um uns zu überzeugen, ob es möglich wäre, das Acetophenon ebenso wie das Acetocinnamon durch Schütteln mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Kali aus einem Flüssigkeitsgemisch zu extrahiren, fanden wir, dass das Acetophenon mit sauren schwefligsauren Alkalien keine Verbindung bildet.

Auf Grund der Angaben von E. Schmidt (diese Ber. V. 599), wonach auch die aromatischen die Methylgruppe enthaltenden Ketone sich mit Leichtigkeit mit sauren schwefligsauren Alkalien verbinden sollen, wäre zu erwarten gewesen, dass auch die Verbindung des Acetophenons mit sauren schwefligsauren Alkalien leicht entsteht.

Auch abgesehen von diesem von uns erhaltenen Resultat liegt übrigens noch sehr wenig Material vor, auf Grund dessen die Frage, ob sich aromatische Ketone mit sauren schwefligsauren Alkalien über-

haupt verbinden oder nicht, entscheiden liesse. Auch die Thatsache, dass sich das Acetocinnamon mit saurem schwefligsaurem Kali vereinigt, ist nicht entscheidend, da diese Verbindung in dem vorliegenden Fall sich mehr als Keton einer Phenylacrylsäure verhält, insofern der Benzolkern mit dem CO des Ketons nur in entfernter Verbindung steht.

Halle, den 15. März.

---

86. Louis Henry: Untersuchungen über die Aetherderivate der mehratomigen Alkohole und Säuren.

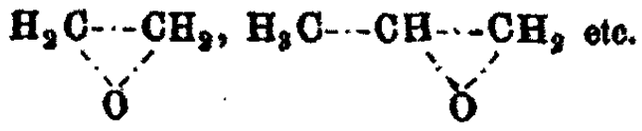
Achter Theil.

Ueber das Methylenmonocyanhydrin $CN\cdots CH_2(HO)$.

(Eingegangen am 10. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Das Monocyanhydrin des Methylen $CN\cdots CH_2(HO)$ oder das Nitril der Glycolsäure existirt noch nicht, und ich sehe keine Möglichkeit, es nach den gewöhnlichen Methoden, sei es durch Synthese, sei es durch Analyse, zu erhalten.

Die Reaction des Methylenmonochlorhydrins, $CH_2(OH)Cl$ auf KCN könnte ohne Zweifel dieses Produkt geben, aber auch dieses Monochlorhydrin existirt nicht, und ich glaube nicht, dass man es darstellen wird; denn es scheint mir ebenso unmöglich, an dasselbe Atom C die Radicale Cl und HO zu fesseln, als zwei HO. Als Beweis verbinden sich die Aldehyde $C_nH_{2n+1}\cdots CHO$ und Acetone $(C_nH_{2n+1})_2\cdots CO$, Oxyde zweiatomiger Radicale, keineswegs mit HCl, um die Monochlorhydrine $C_nH_{2n+1}\cdots CH(OH)Cl$ und $(C_nH_{2n+1})_2\cdots C(OH)Cl$ zu geben, während die isomeren Oxyde der Glycole, wie



sich sehr lebhaft damit verbinden und das Aethylenmonochlorhydrin

$$(OH)CH_2\cdots CH_2Cl$$

und Propylenmonochlorhydrin

$$CH_3\cdots CH(OH)\cdots CH_2Cl$$

liefern.

Ebensowenig kann man erwarten, das Nitril $CN\cdots CH_2(OH)$ auf dieselbe Weise wie die gewöhnlichen Nitrile zu erhalten, nämlich durch Wasserentziehung aus dem Amide der Glycolsäure $(OH)CH_2\cdots CO(H_2N)$ vermittelst dazu geeigneter Agentien; wie PCl_5, P_2O_5 etc. Diese müssen zu gleicher Zeit die Seite Amid $\cdots CO(H_2N)$ und die Seite Alkohol $(HO)CH_2\cdots$ des Moleküls angreifen. Es ist sicher, dass man mit PCl_5 das einfach gechlorte Acetonitril $ClCH_2\cdots CN$ er-

halten wird, wie ich früher das Chlorobenzonitril $C_6H_4Cl\cdots CN$ [1]) mit PCl_5 aus dem Amid der Salicylsäure $C_6H_4(HO)\cdots CO(H_2N)$ erhalten habe. Es ist schwer vorherzusehen, was P_2O_5 geben wird. Ich hoffe auf diesen Punkt in einer späteren Mittheilung zurückzukommen. Die einzige Methode, welche fähig ist, das Nitril der Glycolsäure $CN\cdots CH_2(OH)$ zu geben, ist die Vereinigung des Formalaldehyds CH_2O mit wasserfreier Blausäure.

Die Kenntniss der Einwirkung der wasserfreien Blausäure auf Acetaldehyd $CH_3\cdots CHO$ [2]) und auf Aceton $CH_3\cdots CO\cdots CH_3$ [3]) giebt eine ungefähre Sicherheit, dass die Vereinigung sich vollziehen wird. Ich bedauere, noch nicht zur Ausführung dieses wichtigen Experimentes gekommen zu sein. Da man aus den angeführten Gründen das Nitril der Glycolsäure $CN\cdots CH_2(HO)$ bis jetzt nicht erhalten kann, so habe ich ein Nitril der Alkoholderivate, das der Aethyl-Glycolsäure $CN\cdots CH_2(C_2H_5O)$ dargestellt,

Dieses Produkt lässt sich leicht durch die Reaction von Phosphorsäureanhydrid auf das Amid der Aethyl-Glycolsäure

$$(C_2H_5O)CH_2\cdots CO(H_2N)$$

darstellen. Man destillirt das Gemisch beider Körper zu gleichen Molekülen auf dem Sandbade in einer wegen des Aufschäumens der Masse hinlänglich geräumigen Retorte. Die Reaction findet nur in der Wärme statt. Das Thermometer steigt während der Destillation nicht über 100—105°. Die Masse verkohlt nur gegen das Ende der Operation leicht.

Die Reaction ist glatt. 20 Gr. von dem Aethylglycolamid haben mir in zwei Opertionen 10 Gr. Produkt gegeben, nach der Theorie hätte ich 16 Gr. erhalten müssen. Dieser Verlust rührt ohne Zweifel daher, dass ein Theil des Productes in der Metaphosphorsäure als eine pechartige, schwammige Masse haften bleibt, woraus ihn die Hitze schwer vertreibt.

Das rohe Produkt der Destillation ist merkwürdig rein; es destillirt constant und nach der ersten Rectification beinahe gänzlich gegen 134°.

Ich habe constatirt, dass dieses Nitril gleichfalls durch Einwirkung von PCl_5 auf das Aethylglycolamid erhalten werden kann; aber während die Reaction dieses Körpers auf die Amide der aromatischen Körper glatt ist und leicht die Nitrile giebt [4]), so ist sie auf die Amide der Fettsäurereihe sehr schwierig. Man kann sich dieser Methode der Darstellung für die Nitrile der Fettsäurereihe im Allgemeinen nicht bedienen.

---

[1]) Diese Berichte II, 490.
[2]) A. Gautier und Maxwell Simpson. Comptes rendus 6, pag. 414.
[3]) Urech. Annalen 164, pag. 2 ff.
[4]) Diese Berichte II, pag. 666.

Ich habe schon früher diesen analoge Thatsachen constatirt, welche ich bei Gelegenheit des Oxamethans zur Kenntniss gebracht habe.[1])

Ich habe operirt wie früher, indem ich ein Gemisch des Amides und des PCl_5 zu gleichen Molekülen anwandte. Die Reaction vollzieht sich schon in der Kälte. Die Masse schmilzt zu einer gelbbraunen dicken Flüssigkeit, welche durch massenhafte Entwicklung von HCl während einiger Zeit beträchtlich aufschäumt.

Als diese Flüssigkeit später destillirt wurde, stand das Thermometer zwischen 90°—100; gegen Ende verkohlte die Masse, indem sie einen bedeutenden Rückstand hinterliess. Es entwickelte sich zur selbigen Zeit viel HCN.

Das Product ist eine klare Flüssigkeit, die an der Luft raucht; es siedet hauptsächlich gegen 100—105°, aber unter reichlicher Zersetzung gegen das Ende. Diese Flüssigkeit ist eine Verbindung des Nitriles $(C_2H_5O)CH_2 \cdots CN$ mit PCl_3 derselben Art, wie sie Hr. Henke[2]) unter denselben Bedingungen für die Nitrile der Essigsäure und Propionsäure erhalten hat. Gefunden ist in diesem Körper 50.8% Cl; die Formel $(C_2H_5O)CH_2 \cdots CN + PCl_3$ verlangt 47.86%.

Obgleich mangelhaft, zeigt diese Analyse doch hinreichend die Natur des erhaltenen Productes[3]). Da es nicht absolut rein erhalten werden kann, so habe ich es nicht für nützlich gehalten, eine andere Bestimmung des Chlors machen zu lassen. Ich habe auch die Einwirkung von P_2S_5 auf das Amid der Aethylglycolsäure versucht, ein neues Mittel zur Wasserentziehung der Amide, welches ich schon früher kennen gelehrt habe[4]). Man erhält auch das Nitril der Aethylglycolsäure, aber ein vorläufiger Versuch hat mir gezeigt, dass die Hauptreaction wie beim PCl_5 von secundären Reactionen begleitet ist.

Das Nitril der Aethylglycolsäure $(C_2H_5O)CH_2 \cdots CN$ ist eine bewegliche, klare, farblose Flüssigkeit von angenehmem, aromatischem Geruche, welcher an das Aethylformiat erinnert. Seine Dichte ist bei + 6° 0.918. Es ist unlöslich oder wenig löslich in Wasser, worauf es schwimmt, unlöslich in kohlensauren und kaustischen Alkalien, löslich in Alkohol und Aether und in wässriger Salzsäure.

Es siedet bei einem Drucke von 750^{mm} bei 134 — 135°)

---

[1]) Diese Berichte V, pag. 946.

[2]) Annalen. 106, Seite 272.

[3]) PCl_3 enthält 77.43% Cl und $POCl_3$ 69.88%.

[4]) Diese Berichte II. pag. 305 und 494.

[5]) Dieser Siedepunkt stimmt überein mit den Andeutungen der Analogie; in verschiedenen Verbindungen (C_2) erhebt die Ersetzung des Cl durch (C_2H_5O) den Siedepunkt um ungefähr 20—25°.

CH_2Cl	Siedep. 11°	$COCl$	Siedep. 105°
CH_3		CH_2Cl	

(Fortsetzung umstehend)

ohne Zersetzung. Seine Dampfdichte wurde gleich 3.03 gefunden.

Angewandte Substanz 0.0595,
Volumen des Dampfes 85.4 C. C.,
Druck des Barometers 749^{mm},
Höhe der Quecksilbersäule 565^{mm},
Berechnete Dichte 2.93.

Dieser Körper verbindet sich wie die gewöhnlichen Nitrile mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure, indem er ein festes krystallinisches Produkt gibt, welches in wasserfreiem Aether unlöslich ist und sich in Contact mit Wasser unmittelbar in seine Bestandtheile, HBr und Nitril, zerlegt.

Erhitzt mit Säuren oder Alkalien in wässriger Lösung setzt er sich in Aethylglycolsäure und Ammoniak um.

Die Analyse dieses Körpers hat folgende Resultate gegeben:

$$(C_2H_5O)CH_2 - CN.$$

	Berechnet.			Gefunden. I.	II.	III.	IV.
C_4	48	56.47	pCt.	56.34	55.96	„	„
H_7	7	8.23	-	8.54	8.61	8.24[1])	„
N	14	16.47	-	„	„	„	16.51[2])
O	16	18.82	-				
	85						

$CH_2 \cdots (C_2H_5O)$ Siedep. 85° $COCl$ Siedep. 127—128°
CH_3 Differenz 24° $CH_2(C_2H_5O)$ Differenz 28°.

Denn nach Hrn. Engler liegt der Siedepunkt des Monochloracetonitrils gegen 115—120°. Dem Nitrile der Aethylglycolsäure $(C_2H_5O)CH_2 \cdots CN$ entspricht als ätherisches Produkt das Aethylcyanoformiat $(C_2H_5O)CO \cdots CN$. Nach allen Analogien müsste dieses wenig flüchtig sein.

$CO(C_2H_5O)$ Siedep. 76° $CH_2(C_2H_5O)$ Siedep. 85°
CH_3 CH_3

Aber das Gegentheil findet statt. Destillirt mit demselben Thermometer, dessen ich mich zur Bestimmung des Siedepunktes des Nitrils der Aethylglycolsäure bedient habe, siedet das Aethylcyanoformiat constant bei 117°, was mit den Angaben des Hrn. Weddige übereinstimmt. Der Siedepunkt des Trichloracetonitrils 82°, welcher von HH. Dumas und Leblanc bestimmt ist, kann ebenso die Aufmerksamkeit auf sich ziehen.

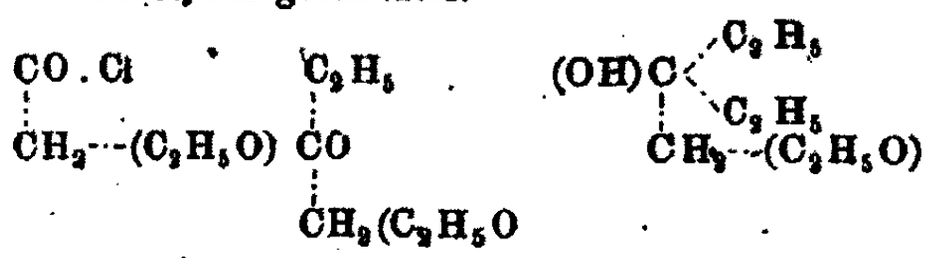
Ich habe Hrn. Dr. Bischopink beauftragt, das Studium der 3 gechlorten Acetonitrile zu unternehmen, womit er gegenwärtig beschäftigt ist.

[1]) Der Kohlenstoff dieser Analyse ist verloren gegangen. Die verschiedenen Verbrennungen sind von meinem Assistenten Hrn. Dr. L. Bischopink gemacht worden. Das Detail und die Zahlen finden sich verzeichnet in einer Notiz, die im *bulletin de l'Academie des Sciences de Bruxelles* Nr. 3, März 1878, mitgetheilt ist.

[2]) Die Bestimmung dieses Stickstoffs habe ich auf folgende Weise gemacht. Das Nitril wurde mit concentrirter HCl, die mit ihrem gleichen Volumen Wasser

Die Bildung dieses Produktes unter den oben angezeigten Bedingungen ist ein Beispiel mehr von der Beständigkeit der Aethergruppen CH_3O, C_2H_5O gegenüber den Agentien wie PCl_5, P_2O_5, welche so leicht das Hydroxyl angreifen. Dieses Beispiel ist um so interessanter, weil hier, wie bei der Bildung des Nitrils der Anissäure[1]), die Elemente eines Moleküles Wasser, welches in dem Amide vorher nicht existirte, austritt, während die Gruppe C_2H_5O intact bleibt.

Ich setze das Studium der Derivate der Aethylglycolsäure fort. Ich hoffe ihr Aldehyd $(C_2H_5O)CH_2 \cdots CHO$ und ihr Aceton $(C_2H_5O)CH_2 \cdots CO \cdots CH_2(C_2H_5O)$ darstellen zu können. Zum Schluss füge ich noch hinzu, dass ich das Aethyloxyglycolylchlorür $(C_2H_5O)CH_2 \cdots COCl$[2]) auf Zinkäthyl habe einwirken lassen, eine Reaction, die das Monoäthylderivat eines Acetons oder eines primären und secundären Glycols geben muss.



Ich verschiebe die Auseinandersetzung dieser interessanten Reaction auf später.

Louvain, den 9. März 1873.

---

87. A. W. Hofmann: Zur Geschichte der violetten Rosanilinderivate.

(Aus dem Berl. Univers.-Laboratorium CXXVI; vorgetragen vom Verfasser.)

In neuester Zeit hat Hr. F. Hobrecker in Crefeld einen von dem Rosanilin abstammenden schön-violetten Farbstoff aufgefunden, welcher sich durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit und den Reichthum seiner allerdings immer noch stark in's Rothe ziehenden Tinte auszeichnet. Dieser Körper, von dem mir Hr. Hobrecker eine Probe behufs näherer Untersuchung zu übersenden die Güte gehabt hat, entsteht durch die Einwirkung einer Mischung von Benzylchlorid und Methyljodid auf Rosanilin in methylalkoholischer Lösung. Nach

---

verdünnt war, während einiger Zeit in einer zugeschmolzenen Glasröhre gegen 100° erhitzt. Man sieht, dass die Umsetzung des Stickstoffs in NH_3 vollständig ist. Die Analyse wurde, wie gewöhnlich mit $PtCl_4$ zu Ende geführt. Diese Methode kann vortheilhaft, bequem und schnell in allen analogen Fällen angewandt werden.

[1]) Diese Berichte II, 666.

[2]) Diese Berichte II, 267.

kurzer Digestion der Mischung im Wasserbade setzen sich aus tiefviolettgefärbter Flüssigkeit metallischgrün-glänzende, nadelförmige Krystalle eines Jodids ab, welche nur noch einmal umkrystallisirt zu werden brauchen, um vollkommen rein zu sein. Das mir von Hrn. Hobrecker übersandte Präparat hätte sofort für die Analyse verwendet werden können, ist aber noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt worden. In kaltem Alkohol ist das Jodid schwer löslich, in heissem etwas löslicher; in Wasser ist es nahezu unlöslich.

Das bei 100° getrocknete Jodid hat bei der Analyse Zahlen gegeben, welche unzweifelhaft zu der Formel

$$C_{42} H_{40} N_3 I$$

führen, wie sich aus der Vergleichung der Versuchszahlen mit den theoretischen Werthen alsbald ergiebt.

	Theorie.		Versuch. I.	Versuch. II.
C_{42}	504	70.68	70.56	—
H_{40}	40	5.61	6.00	—
N_3	42	5.89	—	—
I	127	17.82	—	17.67
	713	100.00		

Für die Jodbestimmung wurde die Substanz in zugeschmolzenem Rohre bei sehr hoher Temperatur mit Salpetersäure behandelt, und es mag hier bemerkt werden, dass nach vielen Versuchen, welche Hr. Nietzki über die nicht ganz leichte Bestimmung des Jods in Anilinfarbstoffen angestellt hat, die Carius'sche Methode immer noch die zuverlässigsten Ergebnisse geliefert hat. Um gute Zahlen zu erhalten, muss man indessen rauchende Salpetersäure anwenden und das Rohr nicht unter 3 bis 4 Stunden lang auf wenigstens 300° erhitzen.

Nach vorstehender Analyse erweist sich der schön-krystallisirte Farbstoff als das Jodmethylat des tribenzylirten Rosanilins,

$$C_{42} H_{40} N_3 I = C_{20} H_{16} (C_7 H_7)_3 N_3 . CH_3 I,$$

und entsteht also nach der Gleichung

$$C_{20} H_{19} N_3, H_2 O + 3 C_7 H_7 Cl + CH_3 I$$
$$= C_{20} H_{16} (C_7 H_7)_3 N_3, CH_3 I + 3 HCl + H_2 O.$$

Noch soll hier bemerkt werden, dass ich mich in letzter Zeit eingehend mit den Oxydationsproducten der Methylaniline beschäftigt und durch den Versuch festgestellt habe, dass die in dieser Reaction gebildeten Verbindungen dieselbe Zusammensetzung haben, wie die durch die Einwirkung des Jodmethyls auf das Rosanilin entstehenden. In einer der nächsten Nummern dieser Berichte sollen die Ergebnisse dieser Arbeit ausführlich mitgetheilt werden.

Correspondenzen.

88. A. Henninger, aus Paris 10. März 1878.

Academie, Sitzung vom 24. Februar.

Die HH. Troost und Hautefeuille erklären das bekannte Sprudeln des in Tiegeln geschmolzenen Gusseisens, welches selbst Tage anhalten kann, durch die Reduction der Kieselsäure des Tiegels durch die Kohle des Gusseisens. Das entwickelte Gas besteht in der That hauptsächlich aus Kohlenoxyd und das Eisen reichert sich mehr und mehr an Silicium an. Man hat den Si-Gehalt bis zu 8 pCt. erhöhen können. Bei diesen Versuchen wurde das gebildete Kohlenoxyd anhaltend weggeführt, und dadurch die entgegengesetzte Reaction, Reduction des Kohlenoxyds durch Silicium verhindert. Schmilzt man aber Gusseisen oder Stahl in Porcellantiegel, oder in Tiegeln aus „Gaize" (eine sehr kieselsäurereiche Felsart, welche sich unter der Kreide in den Ardennen befindet, siehe diese Berichte III., S. 326), welche beständig in einer Atmosphäre von Kohlenoxyd und Wasserstoff gehalten werden, so ist die Anreicherung an Silicium viel geringer.

	Silicium.	Kohlenstoff.
I. Primitives Gusseisen	0.21 pCt.	5.32 pCt.
Nach 48stündigem Schmelzen in Porcellan	0.87 -	5.20 -
Nach 24stündigem Schmelzen in Gaize	1.07 -	3.90 -
II. Primitiver Stahl	0.10 ·	1.54 -
Nach 24stündigem Schmelzen in hessischem Tiegel	0.26 -	0.74 -
Nach 24stündigem Schmelzen in Gaize	0.80 -	0.70 -

Der grosse Siliciumgehalt gewisser Gusseisen rührt jedoch zum grössten Theile nicht von der Reduction der Kieselsäure durch die Kohle des Eisens her, da die basischen Kalkschlacken des Hochofens im Gegentheile diese Reaction theilweise verhindern; man muss denselben der Gegenwart der Alkalimetalle zuschreiben, da in der That ein Gemenge von Kaliumcarbonat, Kohle, Kieselsäure und Eisen beim Zusammenschmelzen, sehr siliciumreiches Gusseisen liefert; (5.16 pCt. Si und 2.94 pCt. C).

Hr. Ch. Violette hat die Krystalle der Verbindung von Zucker mit Chlorkalium gemessen und sie dem klinorhombischen Systeme zugehörig und mit den Zuckerkrystallen isomorph befunden. Er betrachtet sie als ein Substitutionsprodukt und stellt dafür die sehr unwahrscheinliche

Formel $C_{19} H_{30} (K Cl) O_{15}$ auf; diese Verbindung ist jedenfalls ein einfaches Additionsprodukt von Zucker und Chlorkalium

$$C_{19} H_{29} O_{11}, K Cl.$$

Hr. Grimaux legt seine Arbeit über die Erstarrungspunkte der Gemenge von Wasser und Essigsäure vor. Es soll darüber nächstens berichtet werden.

Hr. Sacc fand bei der Analyse des *Agaricus foetens* $H^2 O$ = 67.20; Mannit 0.60; Pectinsäure = 0.09; Fibrin = 4.66; Bassorin = 1.55; Cellulose = 20.9; Fette, Säuren, Farbstoff = 6.68; Asche = 5.13.

Academie, Sitzung vom 3. März.

Die HH. P. Thenard und Arn. Thenard haben beobachtet, dass Kohlensäure und Methan unter dem Einflusse dunkler electrischer Entladungen sich verbinden und eine Flüssigkeit liefern, über deren Natur sie jedoch noch Nichts angeben.

Hr. L. Joulin legt seine Arbeit über die Doppelzersetzungen vor; ich habe derselben grösstentheils schon erwähnt, will jedoch hier Einiges über die Geschwindigkeit der Reactionen nachholen.

Die Doppelzersetzung zwischen Mangansulfat und Natriumcarbonat ist nicht momentan und ist in verdünnten Lösungen selbst nach tagelangem Stehen nicht vollständig. Vermischt man äquivalente Mengen der Mangansulfat- und Natriumcarbonatlösung, (1 Mol. im Liter), rührt eine Minute lang um und filtrirt rasch, so enthält die Flüssigkeit noch freies Natriumcarbonat und zwar in mit der Verdünnung zunehmender Menge, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

Verdünnung jeder Salzlösung.	pCt. $Na_2 CO_3$, welche sogleich einwirken.
$^1/_{10}$	94.00 pCt.
$^1/_{100}$	88.97 -
$^1/_{1000}$	59.33 -
$^1/_{8000}$	11.97 -

Ueberschuss eines der beiden Salze oder Gegenwart von Natriumsulfat verlangsamen die Doppelzersetzung bedeutend mehr; Erwärmen beschleunigt sie etwas.

Bei einer Verdünnung von $^1/_{1000}$ bleiben selbst nach 30 Tagen 5 pCt. $Na_2 CO_3$ unverbunden.

Die HH. Troost und Hautefeuille haben die Mengen Kohlenoxyd und Wasserstoff bestimmt, welche ein Cylinder von 26^{mm} Durchmesser und 500 Gr. wiegend, aus Gusseisen, Stahl und Schmiedeeisen, bei 800° absorbirt. Sie haben dabei bedeutend niedrigere Zahlen als Graham erhalten, was davon herrühren mag, dass Graham mit feinem Draht gearbeitet hat.

Hr. J. Chankard hat die Veränderungen studirt, welche das Absorptionsspectrum des Chlorophylls durch Alkalien entwickelt.

Die HH. Houzeau und Renard haben beim Behandeln von Benzol mit Ozon neben anderen Produkten einen weissen amorphen Körper erhalten, der durch Stoss und Wärme mit sehr grosser Heftigkeit explodirt. Derselbe ist sehr unbeständig und verwandelt sich in eine gelbe, dicke Flüssigkeit, welche reich an Essigsäure ist. Wasser löst ihn unter Zersetzung, Alkalien bräunen denselben.

Aethylen entzündet sich beim Zusammenbringen mit Ozon; Methan scheint davon bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen zu werden.

Hr. L. Phipson hat durch Einwirkung von gewöhnlicher Salpetersäure auf Anthracen in Nadeln krystallisirendes Nitroanthracen $C_{14} H_9 (NO_2)$ und daraus durch Reduction mit Zinn und Salzsäure, Anthracenamin $C_{14} H_9 (NH_2)$ erhalten. Letzteres ist gelblich und bildet mit HCl und SH_2O_4 lösliche krystallisirbare Salze. Saures Kaliumchromat färbt es schön grün und giebt zuletzt einen grünen, in Alkohol löslichen Niederschlag; diese Farbenreaction wird weder durch Bleihyperoxyd noch durch Chlorkalk hervorgerufen.

Hr. E. Grimaux berichtet über die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff und Wasser bei höherer Temperatur auf Bichlornaphthydrenglycol; ich habe schon früher erwähnt, dass im ersterem Falle α-Napthol und im letzteren Hydronaphtochinon $C^{10} H^8 Cl^2 (OH)^2$ entsteht.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 7. März.

Hr. Maumené bemerkt, dass die von Violette für das Zuckerchlorkalium gegebene Formel (siehe oben) nicht annehmbar ist, dass das Salz ein einfaches Additionsprodukt der Formel

$$C_{12} H_{22} O_{11} KCl + 2H^2 O$$

ist. Nach ihm bildet die Verbindung orthorhombische Krystalle, und nicht klinorhombische, wie Violette angegeben.

Die HH. Friedel und Silva geben folgendes Verfahren zur Bereitung grösserer Mengen von Pinakon. Man bringt in eine Reihe von 14—16 Kolben eine Lösung von Kaliumcarbonat, (von solcher Concentration, dass sie Aceton nicht mehr merklich löst, aber von Natrium noch leicht zersetzt wird) vertheilt 600—700 Grm. Aceton in dieselben und wirft 200—250 Grm. Natrium in erbsengrossen Stücken hinein. Letzteres sinkt in der Acetonschicht unter und gelangt zur wässrigen Schicht, wo es Wasserstoff entwickelt, der fast vollständig fixirt wird. Nach vollendetem Eintragen unterwirft man die obere Schicht der fractionirten Destillation und erhält so 250—300 Grm. rohen Isopropylalkohol und 60—75 Grm. wasserfreies Pinakon, welches man in Wasser auflöst und krystallisiren lässt. Das erhalten Hydrat ist sogleich rein.

Hr. Tomasi hat durch Einwirkung von gechlortem Chloracetyl

auf Harnstoff einen Chloracetylharnstoff $CO(C_2H_2ClO)H_3N_2$ erhalten. Derselbe bildet kleine weisse Krystallnadeln, welche in Wasser unlöslich, in Alkohol, besonders heissem, löslich sind. Er fällt weder Silber noch Quecksilberoxydsalze.

Hr. Grimaux theilt der Gesellschaft mit, dass man bei den verschiedenen Reactionen des Bichlornaphthydrenglycols, welches zu den Additionsproducten des Naphtalins zu rechnen ist, immer zu den beständigen Naphtalinderivaten zurückkehrt. Diese Reactionen finden sich schon in diesen Berichten verzeichnet.

Hr. E. Jungfleisch hat durch Erhitzen von rechtsdrehender Kamphersäure mit etwas Wasser auf 170—180° eine inactive Säure von derselben Zusammensetzung erhalten, welche er bis jetzt noch nicht in rechts und links drehende Säure hat zerlegen können. Dieselbe krystallisirt in kleinen zu Büscheln vereinigten Nadeln und scheint mit der Merokamphersäure identisch zu sein. Erhitzt man Kamphersäure mit Wasser auf 280°, so erhält man eine andere, ebenfalls inactive Säure; bei Erhitzen findet nicht die geringste Gasentwicklung statt.

Hr. Jungfleisch hat dieselbe mit der zerlegbaren Parakamphersäure von Chankard direct verglichen und bis jetzt noch keine Verschiedenheit zwischen beiden Säuren auffinden können.

Hr. Jungfleisch setzt diese Untersuchungen fort.

---

89. R. Gerstl, aus London den 15. März.

In der vorwöchentlichen Sitzung der chemischen Gesellschaft las Dr. Wright eine längere Abhandlung über die, theilweise von ihm allein, theilweise von ihm und Andern in Untersuchung genommenen Opiumbasen. Da beinahe alle hierauf bezüglichen Mittheilungen ihrer Zeit in diesen Blättern ziemlich ausführlich berichtet worden sind, so beschränke ich mich hier auf die Wiedergabe der folgenden, die Codeïn- und Morphinabkömmlinge enthaltenden tabellarischen Uebersicht:[1])

Abkömmlinge, xC_{36} enthaltend. (Codeïn-Gruppe.)

Name der Base[2]).	Formel.	Ursprung.	Verhältniss zu Codeïn, $\overline{C}$.
		Mono-Reihe.	
———	$C_{36}H_{43}ClN_2O_6$	Codeïn + HCl	$\overline{C} + HCl$
Chlorocodid	$C_{36}H_{40}Cl_2N_2O_4$	- + -	$\overline{C} + 2HCl - 2H_2O$
———	$C_{36}H_{43}BrN_2O_6$	- + HBr	$\overline{C} + HBr$
Bromocodid	$C_{36}H_{40}Br_2N_2O_4$	- + -	$\overline{C} + 2HBr - 2H_2O$

[1]) Einige dieser Zusammenstellungen sind wohl früher schon angeführt worden, sollen aber Vollständigkeit wegen hier eingeschlossen werden.

[2]) Basen, deren Untersuchung noch nicht erschöpft ist, sind noch ohne Namen.

		Di-Reihe.	
Dicodeïn	$C_{72}H_{84}N_4O_{12}$	Codeïn + H_3PO_4 / - + H_2SO_4	$\overline{C}_2$
——	$C_{72}H_{83}ClN_4O_{11}$	Dicodeïn + HCl	$\overline{C}_2$ + HCl - H_2O
		Tri-Reihe.	
Tricodeïn	$C_{108}H_{126}N_6O_{18}$	Codeïn + H_2SO_4	$\overline{C}_3$
——	$C_{108}H_{114}N_6O_{12}$	Tricodeïn + HCl	$\overline{C}_3 - 6H_2O$
		Tetra-Reihe.	
Tetracodeïn	$C_{144}H_{168}N_8O_{24}$	Codeïn + H_3PO_4 / - + H_2SO_4 / Dicodeïn + H_2SO_4	$\overline{C}_4$
		$(\overline{C}+H_4)_2$-Reihe.	
Deoxycodeïn	$C_{72}H_{84}N_4O_8$	Codeïn + HBr	$(\overline{C}+H_4)_2 - 4H_2O$
		$(\overline{C}-H)_4$-Reihe.	
Bromotetracodeïn	$C_{144}H_{166}Br_2N_8O_{24}$	Codeïn + HBr	$(\overline{C}-H)_4 + 2HBr$
Chlorotetracodeïn	$C_{144}H_{166}Cl_2N_8O_{24}$	Bromotetracodeïn + HCl	$(\overline{C}-H)_4 + 2HCl$

Abkömmlinge, xC_{34} enthaltend. (Morphin-Gruppe.)

[Als Ausgangspunkte dienten von Codeïn stammende Basen.]

Name der Base.	Formel.	Ursprung.	Verhältniss zu Morphin, $\overline{M}$.
		Di-Reihe.	
Apomorphin (Tetrapodimorphin)	$C_{68}H_{68}N_4O_8$	Codeïn + HCl, bei 150° / Chlorocodid + Cl, b. 150°	$\overline{M}_2 - 4H_2O$
Dispodimorphin	$C_{68}H_{72}N_4O_{10}$	Codeïn + HCl, bei 100°	$\overline{M}_2 - 2H_2O$
		Tetra-Reihe.	
Tetrapotetramorphin	$C_{136}H_{144}N_8O_{20}$	Codeïn + HCl, bei 100°	$\overline{M}_4 - 4H_2O$
		$(\overline{M}+H_4)_2$-Reihe.	
Deoxymorphin	$C_{68}H_{76}N_4O_8$	Codeïn + HBr / Bromocodid + HBr	$(\overline{M}+H_4)_2 - 4H_2O$
		$(\overline{M}+H_2)_4$-Reihe.	
——	$C_{136}H_{156}JN_8O_{20}$	Dicodeïn + HJ + P	$(\overline{M}+H_2)_4 + HJ - 4H_2O$
		$(\overline{M}+H_4)_4$-Reihe.	
——	$C_{136}H_{172}I_4N_8O_{24}$	Codeïn + HI + P, bei 100°	$(\overline{M}+H_4)_4 + 4HI$
——	$C_{136}H_{164}I_4N_8O_{20}$	- - - 115°	$(\overline{M}+H_4)_4 + 4HI - 4H_2O$
——	$C_{136}H_{167}I_2N_8O_{20}$	Vorstehende Base mit H_2O behandelt	$(\overline{M}+H_4)_4 + 2HI - 4H_2O$
——	$C_{136}H_{161}IN_8O_{20}$	do. do. do.	$(\overline{M}+H_4)_4 + HI - 4H_2O$
——	$C_{136}H_{160}N_8O_{20}$	do. do. do.	$(\overline{M}+H_4)_4 - 4H_2O$
		$(\overline{M}+H_8)_4$-Reihe.	
——	$C_{136}H_{164}I_4N_8O_{12}$	Codeïn + HI + P, b. 185°	$(\overline{M}+H_8)_4 + 4HI - 12H_2O$
——	$C_{136}H_{176}N_8O_{20}$	Vorstehende Base mit H_2O behandelt	$(\overline{M}+H_8)_4 - 4H_2O$
——	$C_{136}H_{178}I_2N_8O_{20}$	Vorstehende Base mit HI behandelt	$(\overline{M}+H_8)_4 + 2HI - 4H_2O$
		$(\overline{M}-H)_4$-Reihe.	
Bromotetramorphin	$C_{136}H_{150}Br_5N_8O_{24}$	Codeïn + HBr / Bromocodid + HBr	$(\overline{M}-H)_4 + 2HBr$
Chlorotetramorphin	$C_{136}H_{150}Cl_2N_8O_{24}$	Bromotetramorphin + HCl	$(\overline{M}-H)_4 + 2HCl$

Beide Gruppen lassen sich durch die allgemeinen Formeln

$$(\overline{C} \pm H_p)\,x + m\,HX - n\,H_2O, \text{ und}$$
$$(\overline{M} \pm H_p)\,x + m\,HX - n\,H_2O$$

ausdrücken, in denen p variirt von 0 bis 8, x von 1 bis 4, m von 0 bis 4, n von 0 bis 12, und X für Cl, Br oder I steht.

Die weiteren Mittheilungen in der Sitzung am 6. d. M waren:

„Ueber quantitative Bestimmung des Quecksilbers," von J. B. Hannay. Verfasser schlägt zwei Methoden vor. Die eine ist volumetrisch und beruht auf der Löslichkeit des durch Ammoniak in Lösungen von Quecksilberchlorid erzeugten Niederschlages in Cyankalium. Man giebt zu einer, Quecksilber als Chlorid enthaltenden, Lösung einige Tropfen Ammoniak und nachher so viel einer Normallösung von Cyankalium, dass die durch den Zusatz von Ammoniak hervorgerufene Trübung verschwindet. Die zweite Methode besteht im electrolytischen Zerlegen einer Quecksilbersulfatlösung in einer Platinschale und Wägen des abgeschiedenen metallischen Quecksilbers.

F. Field machte einige Bemerkungen über das Verhalten von Acetaten gegen Bleisalze. Setzt man zu einem Bleisalze Chlornatrium, so entsteht ein Niederschlag, der sich anfänglich in Essigsäure löst, aus welcher Lösung aber später das Chlorblei herauskrystallisirt. Dies dürfte als Probe für die Gegenwart von Essigsäure dienen. Viel empfindlicher ist übrigens ein Kupfersalz in Gegenwart von Chlornatrium; giebt man zu einer Lösung dieser beiden ein Acetat oder ein Formiat und erhitzt, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von Kupferoxychlorid.

T. E. Thorpe fand, dass das Cu-Zn-Element von Gladstone und Tribe salpetersaure Salze unter Bildung von Ammoniak zerlegt. Dieses Letztere kann als Platinchlorid oder mittelst der Nesslerschen Probe bestimmt worden, und es wäre so eine leichte Methode für die quantitative Bestimmung von Salpetersäure gegeben. Das salpetersaure Ammoniak bildet übrigens eine Ausnahme zu der für die übrigen Nitrate geltenden Regel; die Richtigkeit der Analyse hängt hier von der Concentration der Lösung ab. Herr Thorpe beobachtete ferner, dass auch die Chlorate und Jodate durch das Cu-Zn-Paar zerlegbar sind.

In Erwiderung auf einige in der vorletzten Sitzung gemachte Bemerkungen theilte Dr. Gladstone mit, dass der dunkelbraune Niederschlag auf der Zinkfolie des Cu-Zn-Elements bloss Kupfer, und nicht ein Gemenge von Kupfer und Zink sei, vorausgesetzt, die Folie war nur so lange in der dünnen Lösung von Kupfervitriol verblieben, als noch Kupfer in Lösung vorhanden gewesen; lässt man

aber das nunmehr kupferbedeckte Zink nach dem Ausfällen des Kupfers noch in der Flüssigkeit liegen, so lagert sich allenfalls Zink ab. Betrachtet man in diesem Falle den Niederschlag unter dem Mikroskope, so erscheinen die zweigartig sich ausbreitenden Kupferkrystalle an ihren Enden mit Zinkkrystallen belegt.

Dr. Russell hat in ähnlichen Versuchen entgegengesetzte Wahrnehmungen gemacht, und Dr. Müller meinte, dass der schwarze Niederschlag bei Anwendung eines Polirstabes Kupferfarbe zeigen sollte, wenn er nichts weiter als fein vertheiltes Kupfer wäre, — allein er bliebe dunkel in dem in Rede stehenden Falle. Auch Dr. Wright hielt dafür, dass der Niederschlag aus Kupfer und Zink bestände, da doch Messing electrolytisch niedergeschlagen werden kann.

Dr. Sprengel beschrieb eine ebenso zweckmässige als einfache Vorrichtung für ein zwischen 100° und 200° constantes Luftbad. Es ist ein, in Form dem gewöhnlichen Luftbade ähnlicher, doppelwandiger Kasten aus Blei, gefüllt mit Schwefelsäure, welche mit so viel Wasser verdünnt ist, dass sie bei einer gewünschten Temperatur siedet. Das im Sieden verdampfende Wasser fliesst durch eine vertical oder wurmförmig aufsteigende Röhre wieder in den Kasten zurück.

---

90. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

837. R. Montreith, Carstairs, Schottl. (Für D. Urquhart, Montreux, Schweiz.) „Präservirung von Nahrungsstoffen."

Datirt 19. März 1872.

Die aufzubewahrenden Thier- oder Pflanzenstoffe werden in luftverdünntem Raume getrocknet. Man bringt sie zu diesem Zwecke in Kammern, in welchen irgend eine hygroscopische Substanz (Schwefelsäure, Aetzkalk) ausgebreitet ist und verdünnt die Atmosphäre der Kammer mittelst einer Luftpumpe.

Handelt es sich um das Trocknen von Fleisch, so erwärmt man gegen das Ende der Operation die Kammer.

In dieser Weise präparirte Artikel verderben nicht, wenn der Luft ausgesetzt, allein sie erhärten zu sehr. Um diesem vorzubeugen, überzieht man sie mit einem Fett, oder packt sie in geöltes Papier.

838. A. M. Clark, London. (Für R. W. Knowles, New-York.) „Reinigungsmittel für Teppiche."

Datirt 19. März 1872. P. P.

Zwei Lösungen werden präparirt, mit denen man beschmutzte Teppiche successive behandelt, ohne selbe von ihren Plätzen fortzunehmen. Die erste ist eine Lösung von 10 Pfund Seife (die in den Vereinigten Staaten bekannte „Chemische Seife von Ball & Co." ist speciell angegeben) in 18 Gallonen Wasser, welcher Lösung $8\frac{1}{2}$ Pfund Soda, $\frac{1}{2}$ Pfund Ammoniak (Concentrationsgrad der Ammoniakflüssigkeit ist nicht angegeben), $\frac{1}{2}$ Pfund Weingeist und $4\frac{1}{2}$ Unzen „Washing Crystal" zugesetzt werden. Die zweite Reinigungsflüssigkeit ist eine mit Wasser verdünnte

Lösung von 4 Theilen Ammoniakflüssigkeit in 8 Alkohol. Diese Letztere wird zuerst in Anwendung gebracht, und nachdem der durch selbe lose gemachte Schmutz fortgeschafft worden, reibt man die Seifenflüssigkeit auf den Teppich auf.

So gereinigte Teppiche zeigen ihre ursprüngliche Farben in aller Frische wieder und die ganze Operation, Waschen und Trocknen, nimmt bloss zwei Stunden in Anspruch.

849. General Scott, Ealing, Engl. „Behandlung der Cloakenwässer."
Datirt 20. März 1872.

Zweck des Verfahrens ist die Gewinnung des in den Wässern enthaltenen Ammoniaks und wird dies durch den Zusatz von wasserhaltigem Magnesiumphosphat bewerkstelligt. Bevor diese Präcipitation vorgenommen wird, schafft man die gröbern Partikel der Kanalwässer mittelst Kalkes fort. Ein etwaiger Ueberschuss dieses wird durch ein lösliches Phosphat beseitigt. Der durch das Magnesiumsalz erzeugte, Ammoniak enthaltende, Niederschlag wird, nach Einsammeln und Trocknen, erhitzt und die frei gewordene flüchtige Base auf irgend eine der bekannten Weisen aufgefangen. Natürlich kann man, statt so zu verfahren, den Ammon-Magnesia Niederschlag zu Düngzwecken benützen. Da Magnesiumphosphat in Wasser nicht ganz unlöslich ist, so muss, nach dem Absetzen des Ammon-Magnesia Niederschlages, die klare Flüssigkeit mit Kalkmilch versetzt werden.

857. W. R. Lake, London. (Für G. E. Bailey, Mansfield; C. B. Goodrich, Charlestown; J. A. Locke, Watertown, V. St.) „Backofen."
Datirt 21. März 1872.

Das Wesentliche der Einrichtung ist, dass der Backraum, der in den gebräuchlichen Oefen gleichzeitig Feuerraum ist, von diesem getrennt wird.

865. J. Werner, Mannheim. „Composition für Bierfässer."
Datirt 21. März 1872.

Um ein gutes Harz für das Ueberziehen des Innern der Bierfässer zu erhalten, verfährt Patentinhaber folgendermassen: 52 Pfund hochgrädiger Alkohol, etwa von 95 per Cent, wird in eine Destillirblase gebracht, und in selben werden 10½ Pfund Schellak, 2 Unzen Spermacet, 4 Unzen Glycerin, 4 Unzen Bienenwachs, 16 Unzen venetianisches Terpentinöl und eine, aus 2½ Pfund afrikanischem Copalgummi (wohl getrocknet), 1½ Pfund Aether, 10 Pfund rectificirtem Alkohol bestehende, Lösung eingetragen. Man unterwirft das Gemenge der Destillation, fängt die Destillate (Aether und Alkohol) gesondert auf, und verwendet den bleibenden Rückstand kalt zum Einharzen der Fässer.

Diese Composition soll viele Vortheile vor Pech, der üblichen Substanz, besitzen. Unter Anderen, bleibt der gebildete Ueberzug fest und zähe, selbst bei häufigem Umherwerfen der Fässer; die damit behandelten Gefässe dauern viel längere Zeit als jene mit heissem Pech bestrichenen, und, was von ziemlichem Belange ist, die Composition ertheilt den Bieren nicht den geringsten Geschmack oder Geruch.

877. F. Ransome, London. (In Gemeinschaft mit E. L. Ransome, San Francisco.) „Künstliche Steinmasse."
Datirt 22. März 1872.

Mit Bezugnahme auf ein früheres Patent wird hier statt kieselsauren Alkalis eine Mischung von feinpulveriger, löslicher Kieselsäure und Kali- oder Natroncarbonat in Anwendung gebracht.

880. H. Hollefreund, Havelberg, Preussen. „Gewinnung von Zucker aus Kartoffeln, Mais, Korn u. s. w."
Datirt 22. März 1872.

Das zu bearbeitende Material wird in hermetisch geschlossenen Cylindern

mittelst eingeführten Dampfes auf 80—100° R. während 30—80 Minuten erhitzt. Es wird hierauf Wasser von etwa 60° in den Cylinder gebracht, um die teigartige Masse zu verdünnen, ein in einen Condensator mündendes Ventil geöffnet zur Erzeugung einer Luftverdünnung von 22 bis 26 Zoll, und nun die Masse durch einen im Cylinder befindlichen, rotirenden Schneideapparat zu einer homogenen Maische verarbeitet. Wenn dies bewerkstelligt worden, was etwa 20 Minuten — auf die Minute 60 bis 70 Umdrehungen gerechnet — braucht, so wird das Malz, 5 bis 6 per Cent, in das Gefäss gebracht und der Masse durch lang fortgesetztes Rühren einverleibt. Während dieser Operation muss die Temperatur auf ungefähr 52° R. erhalten werden. Mit Verschiedenheit des Rohmaterials variiren obige Zahlen ein wenig; auch hat bei Anwendung von Mais, Korn u. dergl. ein Zerquetschen der Substanz der Behandlung mit Dampf voranzugehen und findet dann kein Zerschneiden im Cylinder statt. Die angeführten Zahlen beziehen sich auf die Darstellung von Zucker aus Kartoffeln.

890. R. M. Letchford und W. B. Nation, London. „Behandlung von Paraffin."

Datirt 28. März 1872.

Das gewöhnliche, im Handel vorkommende feste Paraffin wird einer allmälig und langsam gesteigerten Wärme ausgesetzt. Es scheiden sich da Bestandtheile von niedrigerem Schmelzpunkte ab und hinterlassen die höher schmelzenden Theile in Gestalt eines harten Schwammes. Beim weitern Erhitzen dieses Schwammes gehen wieder einige Portionen ab, und es kann auf diese Weise ein weisses, geruchloses Paraffinwachs erhalten werden. Die Wärme wird durch Wasser oder durch Dampf dem Rohmateriale zugeführt.

---

91. Titelübersicht der in den neuesten chemischen Journalen veröffentlichten Aufsätze (Februar—März).

I. Polytechnisches Journal von Dingler.

(Bd 207. Heft 4.)

Bajault, F. und Roche. Neues Verfahren zur Stahlfabrication.
Gruner, L. Ueber R. Mushet's Specialstahl.
Lielegg, A. Darstellung des Chromalauns.
Ott, A. Ueber das Flavin, nebst Bemerkungen über Leeshing's und Schlumberger's Methoden zur Darstellung von Farbstoffen aus Quercitron.
Hamel, F. Ueber einen mittelst Anilin erzeugten neuen rothen Farbstoff.
Videky, L. Der Asphalt, seine Gewinnung, Bereitung und Verwendung in der Technik (Schluss).

II. Zeitschrift für analytische Chemie.

(1872. 4.)

Löwe, Julius. Ueber reine Galläpfelgerbsäure.
Schumann, C. Zur Bestimmung der Phosphorsäure.
Büchner, Ernst. Apparat zum Trocknen der Niederschläge.
Hübner, H. 1) Bestimmung des Jods bei Gegenwart von Chlor durch salpetersaures Thalliumoxydul. 2) Bestimmung des Jods bei Gegenwart von Brom durch salpetersaures Thalliumoxydul. 3) Bestimmung des Jods bei Gegenwart von Brom durch salpetersaures Bleioxyd.
Löwe, Jul. Zur Elementaranalyse.
Oudemans, A. C. jr. Einfache Methode zur quantitativen Bestimmung eines im käuflichen Chloroform vorkommenden Alkoholgehaltes.

III. Comptes rendus.

(1873. 4. 5. 7. 8.)

Boussingault, M. Substances alimentaires conservées par l'action du froid.
Pierre, Isid. Sur la détermination du point d'ébullition de l'acide sulfureux liquéfié.
Maumené. Sur les combustions incomplètes.
Troost, L. et Hautefeuille, P. Recherches sur les transformations allotropiques du phosphore.
d'Henry, L. Sur l'emploi de la lumière monochromatique, produite par les sels de soude pour apprécier les changements de couleur de la teinture de tournesol, dans les essais acalimétriques.
Friedel, C. et Silva, R. D. Sur un nouvel alcool tertiaire et sur une méthode de préparation d'une série d'alcools tertiaires.
Joulie, H. Sur l'essai commercial des nitrates.
Gréhant, N. Détermination quantitative de l'oxyde de carbone combiné avec l'hémoglobine, mode d'élimination de l'oxyde de carbone.
Pisani, F. 1) Analyse d'une jeffersonite de Franclin. 2) Analyse de l'arite de la montagne d'Ar.
Renault, B.. Sur quelques combinaisons phosphorées de zinc et de cadmium.
Jungfleisch, E. Sur la synthèse des matières organique douées du pouvoir rotatoires. Production des acides tartrique droit et gauche, en partant du gaz oléfiant.
Colley, A., Action de l'acide azotique fumant sur l'acétochlorhydrose.
Lefranc. De l'acide atractylique.
Schützenberger, P. et Risler, Ch. Recherches sur le pouvoir oxydant du sang.
Boutin, A. Sur la présence d'une proportion considérable de nitre dans l'Amarantus Blitum.
Troost, L. et Hautefeuille, P. Recherches sur la dissolution des gaz dans la fonte, l'acier et le fer.
Violette, Ch. Sur le sucrate de chlorure de potassium.
Grimaux, E. Sur les points de solidification des mélanges d'eau et d'acide acétique.
Bidaud. De la flamme du gaz d'éclairage comme réactive très-sensible de l'acide borique.
Tomasi, D. et Quesneville, G. Action du zinc sur le chlorure d'acétyle.

IV. Moniteur scientifique.

Tamm, Hugo. Sur la métallurgie du manganèse et la docimasie de ses minerais.
Brandt, C. F. Notice sur le noir d'aniline.
Pierre et Puchot. Nouvelles études sur les acides propionique, butyrique et valérianique.

V. Annales de Chim. et de Phys.

(1873. Mars.)

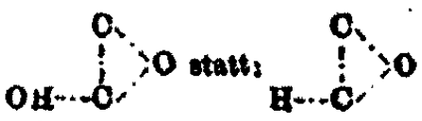
Martin, L. Mémoire sur l'altération des eaux sulfureuses des Eaux Bonnes au contact d'un air limité.
Benevides, F. Sur les flammes des gaz comprimés.
Pierre, Js. et Puchot, Ed. Nouvelles études sur l'acide butyrique.
Henry, B. Recherches sur les dérivés éthérés des alcools et des acides polyatomiques.

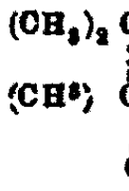
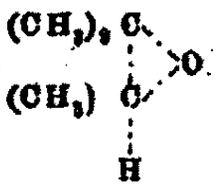
VI. Bulletin de la Société Chimique.

No. 5. (Mars 5.)

Jungfleisch. Synthèse des matières organiques douées du pouvoir rotatoir.
Bouchardat G. Les éthers chlorhydrique et brombydrique de la mannite.
Tommasi et Quesneville. Action du zinc sur le chlorure d'acétyle.

Berichtigungen:

No. 3. S. 146 lies: „Der Atomcomplex  statt: und ferner ebendaselbt die Formel von unten

lies:  statt: 

S. 158 Patent, No. 98572 lies: „Provost" statt „Grovost".

Nächste Sitzung: Montag, 24. März.

Sitzung vom 24. März 1873.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt

Gewählt werden:

1) als einheimisches Mitglied:

Hr. Jos. Bendix, Universitäts-Strasse 4;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Dr. Guckelberger in Ringkuhl bei Cassel,
Prof. E. Reichardt in Jena,
Prof. Algernon Freire-Mareco in Newcastle on Tyne,
Albert Domeier, 47. Basinghall-Street, London,
M. Blumenthal, Oranienburger-Strasse 7.

Der Präsident begrüsst die auswärtigen Mitglieder: Prof. Baeyer, Prof Ladenburg, Prof. Landolt, Prof. V. Meyer, Prof. Nensky, welche der Sitzung beiwohnen.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

1) C. W. C. Fuchs: *L'isola d'Ischia, Monografia geologica.* Geschenk vom Verfasser.
2) *Practical Magazine*, Monatl. illustrirte Zeitschrift, mit Bitte um Austausch.
3) Dr. Hilger: Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium. Geschenk vom Verfasser.
4) Prof. Victor Meyer in Zürich: Chemische Forschungen und Theorien. Geschenk vom Verfasser.
5) *Programme du concours pour 1873 de l'Académie royale de Belgique.*

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

1) Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt zu Wien. No. 4.
2) Deutsche Industriezeitung. 1873. No. 11.
3) Annalen der Landwirthschaft. No. 20 u. 21.
4) *Comptes rendus.* No. 6.
5) *Revue scientifique.* No. 37 u. 38.
6) Chemisches Centralblatt. No. 10.
7) *Revue hebdomadaire.* No. 13.

Mittheilungen.

92. Ferd. Tiemann: Zur Beurtheilung der Methoden zur Wasseranalyse.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CXXVII.)

Bei Gelegenheit der Wiederherausgabe einer früher von W. Kubel veröffentlichten Broschüre (Anleitung zur Untersuchung von Wasser, welches zu gewerblichen und häuslichen Zwecken oder als Trinkwasser benutzt werden soll) war ich gezwungen, die für die Bestimmung der gewöhnlichen Bestandtheile und der häufig vorkommenden Verunreinigungen eines natürlichen Wassers empfohlenen Methoden, deren Zahl in der letzten Zeit bedeutend angewachsen ist, einer erneuten, genauen Prüfung zu unterwerfen. Die vergleichenden Untersuchungen, bei denen mich verschiedene der im Berliner Universitäts-Laboratorium arbeitenden Herren haben freundlich unterstützen wollen, führten zu einigen Resultaten, welche, da sie bereits früher gemachte und später wieder bestrittene Beobachtungen entweder bestätigen oder genauer feststellen, für die Chemiker im Allgemeinen von Interesse sein dürften und welche ich daher der Gesellschaft vorzulegen mir erlaube.

Es sind die Bestimmungen der Härte, (des Magnesiums), der Schwefelsäure, salpetrigen Säure, Salpetersäure, des Ammoniaks, Schwefelwasserstoffs und der organischen Substanzen, welche stets erneute Discussionen hervorgerufen haben und für welche eine Prüfung der empfohlenen Methoden wünschenswerth war.

Härtebestimmungen.

Diese den Gehalt eines Wassers an alkalischen Erden ausweisenden Bestimmungen werden stets mit Hülfe von Seifelösung ausgeführt; sie beruhen bekanntlich auf der Umsetzung des fettsauren Kaliums der Seife mit den im Wasser gelösten Salzen des Calciums und Magnesiums, wobei sich unlösliche Calcium- und Magnesiumverbindungen ausscheiden und durch Schütteln ein Schaum entsteht, sobald die Zersetzung vollständig geworden und ein geringer Ueberschuss von Seife in der Flüssigkeit vorhanden ist.

Es haben sich im Laufe der Zeit drei wesentlich verschiedene Härtebestimmungen mittelst Seifelösung herausgebildet; es sind diese die älteste, ursprünglich von Clark[1]) angegebene Methode, welche später mehrfach aber unwesentlich modificirt worden ist, die Methode von Boutron und Boudet[2]) und das Verfahren von Wilson[3]).

---

[1]) Repertory of Patent Inventions. 1841. Jahresbericht für Chemie. 1850, 608.

[2]) Chem. Centralblatt 1855, 343. Hydrotimétrie par Boutron und Boudet. Libr. Masson, Paris.

[3]) Annalen der Chemie und Pharmacie, CXIX, 318.

Alle drei erfordern das strenge Innehalten bestimmter Volumverhältnisse in Bezug auf das für die Untersuchung zu verwendende Wasserquantum, insofern es bei keiner dieser Methoden gleichgültig ist, ob man unter sonst unveränderten Bedingungen in 10, 50 oder 100 CC. Wasser etc. die Härte bestimmt; alle drei ermöglichen die Härtebestimmung nur innerhalb bestimmter Grenzen und machen bei einem harten Wasser die Verdünnung desselben mit destillirtem Wasser auf ein bestimmtes Volum (Normalvolum) nothwendig.

Clark und diejenigen Chemiker, welche dessen Verfahren nur unwesentlich modificirt haben, benutzen als Maassflüssigkeit eine verdünnte Seifelösung und verwenden für jede Bestimmung ein Normalvolum, die einen von 100, die anderen von 50 CC. Wasser.

Da der Verbrauch an Seifelösung bei dieser Methode nicht in demselben Verhältnisse steigt, wie der Gehalt des Wassers an gelösten Salzen des Calciums und Magnesiums zunimmt, so wird die Aufstellung einer Tabelle nothwendig, für welche die den verschiedenen Härtegraden entsprechenden Mengen Seifelösung experimentell ermittelt sind.

Derartige Tabellen sind für verschiedene Concentrationsverhältnisse von Clark[1]), sowie von Faisst und Knauss[2]) aufgestellt und von anderen Chemikern[3]) für veränderte Bedingungen modificirt worden.

Die Ursache der ungleichmässigen Zersetzung der Seifelösung ist vielleicht in der vorübergehenden Bildung löslicher Doppelverbindungen zu suchen, welche im Anfang bei dem Zusammentreffen des fettsauren Kaliums und der Erdalkalisalze in sehr verdünnter Lösung entstehen. Es kann dadurch die Bindung eines Ueberschusses von Seifelösung veranlast und letztere so der Fähigkeit, beim Schütteln Schaum zu bilden, beraubt werden. Die in einem Wasser von höheren Härtegraden durch die Zersetzung der Erdalkalisalze mittelst Seifelösung in grösserer Menge entstehenden Alkalisalze (Carbonate, Sulfate, Chloride) scheinen die Bildung derartiger Doppelverbindungen zu beeinträchtigen und schliesslich zu verhindern.

Die Thatsache, dass sehr verdünnte, neutrale Kalksalzlösungen, mit Seife versetzt, die Schaumbildung derselben verhindern, ohne damit sogleich einen Niederschlag zu geben, worauf zuerst Maumené[4]) aufmerksam gemacht hat, steht mit dieser Erklärungsweise im Einklang.

Boutron und Boudet vermeiden die obigen Unregelmässigkeiten durch Anwendung einer concentrirteren Seifelösung und eines Normalvolum von nur 40 CC. Wasser; sie führen dagegen, um ein genaueres Ablesen der concentrirten Maassflüssigkeit zu ermöglichen

---

[1]) Clark, On the examination of water for towns for its hardness. 1847.
[2]) Chem. Centralblatt. 1852, 518.
[3]) W. Thorp, Suttons Volumetric Analysis. p. 284.
[4]) Compt. rend. XXXI, 271.

ein besonderes Messinstrument (Hydrotimeter) ein, dessen Eintheilung sich der allgemein üblichen in Cubikcentimeter oder Bruchtheile derselben nicht anpasst.

Wilson, welcher nahezu unter denselben Bedingungen wie Clark arbeitet, bewirkt die Regelmässigkeit der Zersetzungsreaction durch einen Zusatz von 4CC. gesättigter Sodalösung zu dem für die Untersuchung zu verwendenden Normalvolum von 100 CC. Wasser.

Bei Anwendung des Clark'schen Verfahrens hab' ich die von Faisst und Knaust angegebene Modification adoptirt; 45 CC. Seifelösung entsprechen dabei 12 Milligr. Kalk in 100 CC. Wasser.

Die Seifelösung für das Verfahren von Boutron und Boudet war so titrirt, dass die 23 Raumtheile oder Grade des Hydrotimeters ausfüllende Seifelösung geradeauf genügte, um in 40 CC. Wasser, in welchen das Aequivalent von 8.8 Milligr. Calciumcarbonat als neutrales Calciumsalz gelöst war, den bekannten dichten Schaum hervorzurufen. Nach Abzug von 1 Grad Seifelösung für die Schaumbildung, werden also 22 Grad für die Zersetzung von 8.8 Milligr. Calciumcarbonat in 40 CC. Wasser verwandt. 100 CC. desselben Wassers enthalten 22 Milligr. Calciumcarbonat; die Umsetzung als regelmässig angenommen, zeigt also 1 Grad Seifelösung 1 Milligr. Calciumcarbonat in 100CC. Wasser an. Multiplicirt man die verbrauchten Grade Seifelösung mit 0.56, so erhält man die entsprechenden Milligr. Kalk in 100CC. Wasser.

Die Seifelösung für das Wilson'sche Verfahren war so gestellt, dass davon 36CC. 12 Milligr. Kalk in 100CC. Wasser, welche man mit 4CC. Sodalösung versetzt hatte, entsprachen. Bei gleichmässiger Umsetzung zeigen daher 3CC. Seifelösung 1 Milligr. Kalk in 100CC. Wasser an.

Es wurde zunächst die Härte einer Anzahl natürlicher Wasser nach den drei verschiedenen Methoden bestimmt; einige der dabei erhaltenen Resultate folgen weiter unten.

Bei diesen und den folgenden Versuchen sind unter Härtegraden deutsche Härtegrade, d. h. Einheiten Kalk in 100.000 Th. Wasser verstanden. Nur in einem Falle habe ich mich, um die Uebereinstimmung der auf verschiedene Weise erhaltenen Zahlen besser zeigen zu können, der französischen Härtegrade (Einheiten Calciumcarbonat in 100.000 Th. Wasser) bedient; dies ist jedoch speciell erwähnt worden.

Gesammthärte.

Wasser.	n. Clark.	n. B u. B.	n. Wilson.
No. I	46.75	47.00	—
- II	6.16	6.90	6.20
- III	49.40	50.40	49.33
- IV	31.56	32.70	31.60

Bleibende Härte.

Wasser.	n. Clark.	n. B. u. B.	n. Wilson.
No. I	21.52	21.90	—
- II	1.90	2.40	—

Die Tabelle von Faisst und Knauss hab' ich bei dieser Gelegenheit einer erneuten Prüfung unterworfen; sie wird durch meine Versuche durchaus bestätigt.

Das Verfahren von Boutron und Boudet giebt, wie dies auch aus den angeführten Versuchen ersichtlich ist, fast immer etwas höhere Zahlen als die beiden anderen Methoden. Eine grössere Anzahl von Versuchen hat gezeigt, dass diese Zahlen in der That, wenn auch meist nur unbedeutend, zu hoch sind. Die Ursache dieser Erscheinung ist darin zu suchen, dass die Unregelmässigkeiten in der Zersetzung der Seifelösung unter den, bei dem Verfahren von Boutron und Boudet vorgeschriebenen Bedingungen zwar sehr bedeutend vermindert, aber nicht vollständig beseitigt sind, und dass ein geringes Zuviel bei Anwendung einer concentrirten Maassflüssigkeit einen grösseren Fehler zur Folge hat, als dies bei Benutzung einer verdünnten der Fall ist. Dies gilt namentlich da, wo ein Wasser von hohen Härtegraden für die Untersuchung durch geeignetes Verdünnen auf niedere Härtegrade gebracht werden muss, wobei also jeder bei der Beobachtung gemachte Fehler multiplicirt wird.

Dies erhellt auch aus folgendem Versuche:

Es wurde durch Abwägen von reinem Kalkspath, Behandlung desselben mit Salzsäure etc., eine neutrale Chlorcalciumlösung dargestellt, deren Härte genau 36° betrug, welche Härtegrade durch die Clark'sche und Wilson'sche Methode controlirt und als richtig befunden wurden.

Verwandte man 10 CC. dieser Lösung, mit destillirtem Wasser zu 40 CC. verdünnt, zu einem Versuche für das Verfahren von Boutron und Boudet, so ergab sich eine Härte von 36.3°, benutzte man dagegen unter sonst gleichen Verhältnissen nur 5 CC., so resultirte eine Härte von 37.2°.

Das Hydrotimeter von Boutron und Boudet, wie es Trommsdorf[1]) empfohlen hat, ist allerdings ein sehr handliches Instrument, um damit die Härte eines Wassers ausserhalb des Laboratoriums an der Quelle zu prüfen, aber diese Fälle kommen, da die Bestimmung der Härte allein sehr selten für die zu irgend einem Zwecke geforderte Beurtheilung eines Wassers genügt, nur sehr vereinzelt vor.

Die besondere Form und besondere Graduirung dieses Messinstruments können die allgemeine Anwendung des Verfahrens von Boutron und Boudet nur erschweren.

---

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie. 1869, 332.

Da ein Grad des Hydrotimeters nahezu 0.1 CC., genau 0.1043 CC. ist, da ferner bei dem Gebrauche dieses Instrumentes durch die geringste Unachtsamkeit der Verlust einer unbedeutenden, bei der Bestimmung aber ins Gewicht fallenden Menge Seifelösung leicht möglich ist, so liegt die Frage nahe, ob man das Hydrotimeter für die Zwecke des Laboratoriums nicht besser durch eine Ausflussbürette ersetzen und die Seifelösung so titriren könne, dass 2.2 CC. derselben zur Zersetzung von 8.8 Milligr. Calciumcarbonat in 40 CC. Wasser und 0.1 CC. zur Bildung eines Schaumes in derselben Wassermenge genügen.

Die gewöhnlichen Ausflussbüretten sind für diesen Zweck zu weit und gestatten kein genügend genaues Ablesen, bedient man sich aber einer bis zu 0.05 oder 0.02 CC. graduirten Bürette, so erhält man mit Hülfe einer, wie oben angegeben, titrirten Seifelösung genau dieselben Resultate wie mit dem Hydrotimeter.

Gesammthärte in französischen Graden.

1° = 1 Th. Calciumcarbonat in 100.000 Th. Wasser.

Wasser.	Hydrotimeter.	Ausflussbürette.
No. II	12°	12°
- III	90°	90°
- IV	58.4°	58°

Leider nimmt die freiwillige Zersetzbarkeit der Seifelösung, selbst bei sehr gering gesteigerter Concentration, nicht unbeträchtlich zu; dieser Umstand tritt der Abänderung der Methode von Boutron und Boudet nach der soeben erwähnten Richtung hin hindernd entgegen.

Bei der Prüfung des Verfahrens von Wilson zeigte sich zunächst, dass der Zusatz einer gesättigten Lösung von Natriumcarbonat die Zersetzung der Seifelösung durch neutrale Kalksalze zu einer vollständig regelmässigen macht.

Da Wilson selbst dies früher für Gypslösung nachgewiesen hat, so experimentirte ich mit einer neutralen Chlorcalciumlösung und erhielt dabei folgende Zahlen:

Angewandtes Wasser.	Lösung von Natriumcarbonat.	Künstliche Härte.	Verbrauchte CC. Seifelösung.
100 CC.	4 CC.	12°	36 CC.
-	-	9°	27 -
-	-	6°	18.1 -
-	-	3°	9.2 -
-	-	2°	6.1 -
-	-	3°	3.3 -
-	-	0.5°	1.9 -
-	-	—	0.6 -

Weniger günstig gestalteten sich die Verhältnisse als das Calciumsalz durch Magnesiumsulfat ersetzt wurde.

Es mag erlaubt sein, hier im Allgemeinen das eigenthümliche Verhalten der Seifelösung gegen Magnesiumverbindungen, wie sich dasselbe auch durch meine Versuche herausgestellt hat, nochmals kurz zu erwähnen.

Es ist bekannt[1]), dass die Seifelösung ungleich schnell auf die Verbindungen der verschiedenen Erdalkalimetalle und des Magnesiums einwirkt, so zwar, dass dadurch neutrale Bariumsalze früher und in kürzerer Zeit als Calciumsalze, diese früher und schneller als Magnesiumsalze gefällt werden. Trommsdorf[2]) hat erst neuerdings auf dieses Verhalten wieder aufmerksam gemacht.

Aequivalente Mengen von Calcium- und Magnesiumverbindungen erfordern zu ihrer Zersetzung allerdings genau gleiche Quantitäten derselben Seifelösung, allein die Einwirkung der letzteren auf Magnesiumsalze ist nicht nur eine viel langsamere, sondern es bilden sich dabei, sobald man nicht mit sehr verdünnten Lösungen arbeitet, auch Krusten und Häutchen, welche die weitere Zersetzung der Seife durch die noch vorhandenen Magnesiumverbindungen beeinträchtigen.

In diesen Uebelständen sieht man mit Recht einen natürlichen Fehler aller mittelst Seifelösung ausgeführten Härtebestimmungen; dieselben treten bei der Methode von Clark, sowie derjenigen von Boutron und Boudet, so lange man für eine genügende Verdünnung bei dem anzuwendenden Normalvolum Wasser Sorge trägt und stets nur geringe Mengen der Seifelösung auf einmal hinzufügt, nicht sehr hervor, werden aber bei dem Wilson'schen Verfahren durch den Zusatz von Sodalösung bedeutend vermehrt.

Der nach vollständiger Ausfällung der Calciumsalze trotz noch vorhandener Magnesiumverbindungen hierbei sofort erscheinende Schaum verschwindet, namentlich gegen Ende der Reaction, so langsam, dass man zweifelhaft sein kann, ob man mit dem Zusatz der Seifelösung fortfahren soll oder nicht. Man findet daher die Härte eines Wassers, welches reich an Magnesiumsalzen ist, nach dem Wilson'schen Verfahren leicht zu niedrig, wie folgende Zahlen zeigen:

Es wurden drei Lösungen bereitet, deren künstliche Härte bei No. I 20°, bei No. II 6.5° und bei No. III 12° betrug. Die Härte war bei No. I nur durch Magnesia, bei No. II 4.5° durch Kalk und 2° durch Magnesia, bei No. III 9° durch Kalk und 3° durch Magnesia veranlasst.

---

[1]) Knapps Technologie Bd. I, S. 56.
[2]) Zeitschrift f. analyt. Chemie 1870, 159.

Lösung.	Clark.	B. und B.	Wilson.
No. I	19.75	21.28	18.33
II	6.45	6.86	5.66
III	11.88	12.54	10.80.

Es muss hervorgehoben werden, dass bei den Bestimmungen nach Wilson der Schaum nach längerer Zeit (15 bis 20 Minuten) nochmals verschwand, ohne durch Schütteln wieder zu erscheinen, wozu das Hinzusetzen neuer Mengen von Seifelösung nothwendig wurde; eine Methode hört aber auf, eine sichere Bestimmung zu ermöglichen, wenn die Endreaction derselben derartig verzögert wird.

Es fiel mir auf, dass die Härtebestimmungen von Wassern, welche reichliche Mengen von Magnesiumsalzen enthielten, bei Anwendung des Verfahrens von Boutron und Boudet zuweilen durchaus richtige Resultate ergaben, während ich in allen übrigen Fällen etwas zu hohe Zahlen erhielt. Wie ich später fand, war der Grund einfach der, dass ein bei dem Arbeiten mit stark verdünntem Normalvolum durch Hinzusetzen eines geringen Ueberschusses von Seifelösung gemachter Beobachtungsfehler einen durch vorhandene Magnesiumverbindungen auch bei dieser Methode hervorgerufenen Irrthum aufgehoben hatte.

Aus den im Vorstehenden gemachten Erörterungen und angeführten Versuchen geht hervor, dass die ältere Methode von Clark, in Bezug auf Genauigkeit die beiden anderen übertrifft und daher noch immer der allgemeinsten Anwendung fähig ist.

Magnesiumbestimmung. Die Menge der in einem Wasser als Salz gelösten Magnesia lässt sich annähernd aus der Differenz zwischen der Gesammthärte und dem Resultate der mit Hülfe des Mohr'schen Verfahrens (Titriren mit Oxalsäure und Permanganatlösung, Restmethode) leicht und genau ausführbaren Kalkbestimmung erschliessen, indem man den sich dabei direct ergebenden Werth durch Multiplication mit $\frac{5}{7}$ auf die äquivalente Menge Magnesia reducirt. Es wird hierbei der Fehler vernachlässigt, welchen die freie Kohlensäure, die ebenfalls zersetzend auf die Seifelösung einwirkt, veranlasst; derselbe ist meinen Versuchen nach jedoch meist sehr gering.

Nach dem früher erläuterten Verhalten der neutralen Magnesiumsalze gegen Seife erschien die [1]) Magnesiumbestimmung mittelst Seifelösung in dem ausgekochten Wasser, nach der Entfernung der Calciumverbindungen durch Ammoniumoxalat, nicht länger als eine allgemein anwendbare Methode.

Dieselbe wurde trotzdem in dem hiesigen Laboratorium wiederholt ausgeführt, zuweilen ergaben sich dadurch auch Resultate, welche mit denen der Gewichtsanalyse genau übereinstimmten; die in anderen

[1]) Trommsdorf Zeitschr. f. analyt. Chemie 1869, 338. 1870, 160

Fällen erhaltenen Zahlen waren jedoch, obschon die Bestimmungen wiederholt und die vorgeschriebenen Bedingungen genau inne gehalten wurden, durchaus abweichende.

Die Methode arbeitet sehr langsam und ist, da doch der Fall denkbar ist, dass Kalk und Magnesia beide als Bicarbonate gelöst sind, und daher auch beide durch Kochen gefällt werden, und da ferner nach meinen bisherigen Beobachtungen grössere Mengen von Ammoniaksalzen nicht ganz ohne Einwirkung auf Seifelösung zu sein scheinen, mit bedeutenden Unsicherheiten behaftet. Diese Verhältnisse zusammen mussten mich bestimmen, bei der Fortsetzung meiner Untersuchungen auf die Anwendung dieser Methode gänzlich zu verzichten.

Da, wo es auf genauere Zahlen ankommt als diejenigen sind, welche sich aus der zuerst angeführten Differenz ergeben, bleibt daher nichts übrig als auf die bekannte gewichtsanalytische Bestimmung des Magnesiums zurück zu greifen.

---

93. C. Osterland und P. Wagner: Beitrag zur Kenntniss der Vesuvasche.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium. CXXVIII.)

Bekanntlich ist von Hrn. A. Scacchi[1]) die Vermuthung ausgesprochen worden, dass die vulkanischen Aschen dadurch entstehen, dass die in die flüssige Lava eingebetteten festen Theilchen (Leucit bei der Vesuvlava) durch heftige Dampfströme herausgerissen und in die Luft entführt werden. Dem gegenüber hat H. Rammelsberg[2]) durch die Analyse einer Vesuvasche gezeigt, dass deren Zusammensetzung nicht mit derjenigen der krystallinischen Einschlüsse, sondern mit der Zusammensetzung der Lava selbst übereinstimmt und daraus den Schluss gezogen, dass die vulcanische Asche verstäubte Lava ist.

Ein ähnliches Ergebniss hat uns die Analyse einer Vesuvasche geliefert, welche Hr. D. C. Splitgerber am 18. April 1872 bei vollkommener Windstille in Neapel gesammelt hat und deren Untersuchung wir auf Anregung des Hrn. Prof. Hofmann ausgeführt haben.

Die Asche war von grauer Farbe, sehr feinkörnig und löste sich durch das Mikroskop betrachtet in durchsichtige weisse und durchscheinende dunkle Theilchen auf. Zwei Analysen lieferten folgende Zahlen:

---

[1]) Scacchi, Zeitschr. d. Deutsch. geolog. Ges. 1873, S. 545 (im Ausz.).
[2]) Rammelsberg, Loc. cit. 549.

	I.	II.
Kieselsäure . . .	47.53	47.75
Thonerde	24.95	24.87
Eisenoxyd	4.90	4.83
Eisenoxydul . . .	3.60	—
Magnesia	3.33	3.70
Kalk	12.85	12.94
Kali und Natron .	1.41	—
Phosphorsäure . .	0.90	—
	99.47	

Ausser den angeführten Bestandtheilen finden sich noch in unbestimmbarer Menge Schwefel und Schwefelsäure vor.

Die Zusammensetzung der von uns analysirten Asche stimmt annähernd mit der Asche, welche Hr. Rammelsberg untersucht hat, überein. Nur in zwei Punkten zeigt sich eine Differenz. Während die Asche, welche Hr. Rammelsberg analysirte, 9.63 pCt. Alkalien enthält, fanden wir in der unsern nur 1.41 pCt. Sodann enthält unsre Asche 0.9 pCt. Phosphorsäure, welche in der Rammelsberg'schen Analyse nicht aufgeführt worden ist.

Stimmt nun die Zusammensetzung der von uns analysirten Asche auch weniger gut als die von Rammelsberg untersuchte mit derjenigen der meisten Vesuvlaven überein (dieselben enthalten etwa 9 pCt. Alkali), so beweist gerade dieser geringe Alkaligehalt um so schlagender, dass der Leucit keinen Hauptbestandtheil der Vesuvaschen bildet.

---

94. A. W. Hofmann: Ueber die Darstellung des Jodphosphoniums.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CXXIX; vorgetr. vom Verfasser.)

Die ursprünglich von Houton Labilladière beobachtete und später von Gay-Lussac studirte Verbindung des Phosphorwasserstoffs mit dem Jodwasserstoffe gehörte noch vor wenig Jahren zu den im Laboratorium nur selten und meist zufällig und in kleiner Menge gesehenen Präparaten. Die Bildungsweise durch Ueberleiten von Phosphorwasserstoff über Jod, welche ich vor einiger Zeit beobachtet habe, verdient als Vorlesungsversuch Beachtung, liefert aber keine Ausbeute. Dasselbe gilt hinsichtlich der früheren Vorschriften von Serullas, welcher ein Gemenge von Jod und Phosphor mit Wasser befeuchtet und von H. Rose, welcher dem Wasser Jodwasserstoffsäure substituirt. Letztgenannte Darstellungsweise ist überdies von dem Uebelstand behaftet, dass das Arbeiten in grösserem Maassstabe nicht selten zu unliebsamen Explosionen Veranlassung giebt.

In letzter Zeit sind die Verhältnisse der Serullas'schen Methode von Hrn. Baeyer [1]) in glücklichster Weise modificirt worden und der leicht auszuführenden Vorschrift, welche er für die Darstellung des Jodphosphoniums giebt, ist es zunächst zu danken, dass man diesen Körper in umfassender Weise für die Zwecke der Forschung verwerthen kann.

Nach Hrn. Baeyer's Vorschrift werden 100 Grm. Phosphor in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit 175 Grm. Jod gemischt und nach der Entfernung des Schwefelkohlenstoffs 50 Grm. Wasser in kleinen Portionen mit dem rückständigen Jodphosphor in Berührung gebracht, wobei sich jedesmal eine kleine Menge Jodwasserstoffsäure entbindet, welche man durch Wasser absorbiren lässt. Durch gelindes Erwärmen, welches bis zu schwacher Rothgluth gesteigert wird, lässt sich das gebildete Jodphosphonium in eine vorgelegte lange Röhre übertreiben, in welcher sich 120 Grm. der reinen Verbindung ansammeln.

Hr. Baeyer hat sich begnügt, durch Versuche die für eine reichliche Ausbeute geeigneten Gewichtsverhältnisse der auf einander wirkenden Substanzen festzustellen, ohne den eigentlichen Verlauf der Reaction einer eingehenderen Prüfung zu unterwerfen. Er bemerkt nur, dass die von ihm gegebenen Verhältnisse nicht genau aber ungefähr der Gleichung

$$P_2 I + 2 H_2 O = P H_4 I + P O_2$$

entsprechen.

Dass diese Gleichung in der That nur annähernd den Erscheinungen Rechnung trägt, ergiebt sich alsbald aus der Wahrnehmung, dass sie der stets reichlich entwickelten Jodwasserstoffsäure gar nicht gedenkt; auch sollte nach obiger Gleichung nicht weniger als 127 pCt. des angewendeten Jods an Jodphosphonium erhalten werden, während der Versuch Hrn. Baeyer nur etwas mehr als die Hälfte, nämlich 68.7 pCt. geliefert hat.

Im Laufe der letzten beiden Jahre ist das Jodphosphonium in meinem Laboratorium zum Oefteren und in sehr erheblichen Mengen dargestellt worden; ich allein habe zu meinen Versuchen über die Phosphine nicht weniger als 6 bis 8 Kilogramm dieses merkwürdigen Körpers verbraucht. Unter diesen Umständen lag der Gedanke nahe den Process der Bildung des Jodphosphoniums durch Versuche genauer zu verfolgen, um womöglich einen klaren Einblick in den Vorgang zu gewinnen.

Bei diesen Versuchen, bei denen mich Hr. Dr. Mylius mit gewohnter Umsicht unterstützt hat, ergab es sich nun zunächst, dass von dem angewendeten Phosphor eigentlich kaum mehr als die Hälfte in der Reaction zur Wirkung gelangt, während der Rest als

[1]) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. CLV, 269.

jodhaltiger amorpher Phosphor im Rückstande bleibt. Der in Reaction tretende Phosphor erscheint theilweise im Jodphosphonium, theilweise als phosphorige, und theilweise als Phosphorsäure wieder, welche beiden Säuren der Reactionsrückstand an Wasser abgiebt. Der Phosphor war also in vier verschiedenen Formen wieder zu erhalten.

Was das Jod anlangt, so findet es sich, abgesehn von der kleinen Menge, welche der amorphe Phosphor zurückhält, vorzugsweise im Jodphosphonium wieder, in kleinerer Menge aber auch als Jodwasserstoffsäure, welche sich theilweise schon bei dem Zusammenbringen des Jods und Phosphors in dem stets eine Spur Feuchtigkeit enthaltenden Schwefelkohlenstoff erzeugt, zum Theil während der Sublimation des Jodphosphoniums entwickelt wird, theilweise endlich dem Retortenrückstande anhaftet. Das Jod musste also ebenfalls an vier verschiedenen Stellen aufgesucht werden.

Um nun schliesslich auch noch dem Wasser in seinen verschiedenen Umwandlungen zu folgen, so ist ein Theil des Wasserstoffgehalts an der Bildung des Jodphosphoniums und Jodwasserstoffs betheiligt, während ein anderer Theil dieses Elementes sowie der ganze Sauerstoffgehalt bei der Bildung der im Rückstande bleibenden phosphorigen Säure und Phosphorsäure zur Verwerthung kommt. Es mussten also auch die Fragmente des Wassers an vier verschiedenen Stellen zusammengesucht werden.

Der Versuch wurde nun in der Weise ausgeführt, dass man 10 Grm. Phosphor in Schwefelkohlenstoff löste, 17.5 Grm. Jod zusetzte und den nach der Entfernung des Schwefelkohlenstoffs bleibenden Rückstand langsam und in kleinen Portionen mit 5 Grm. Wasser behandelte.

Die folgenden Versuchszahlen bedürfen keines Commentars. Nur hinsichtlich der Bestimmung der phosphorigen und der Phosphorsäure im Auszuge des Rückstandes sei bemerkt, dass die durch Essigsäure angesäuerte und mit Silbernitrat versetzte Flüssigkeit nach dem Abfiltriren des Jodsilbers zum Sieden erhitzt wurde. Aus dem Gewicht des reducirten Silbers ergab sich die Menge der phosphorigen Säure. Zur Bestimmung der Phosphorsäure wurde eine Quantität des Rückstandes mit Wasser ausgezogen, der zur Trockne verdampfte Auszug mit Natriumcarbonat und Salpeter geschmolzen, und die Totalmenge des Phosphors als Magnesiumpyrophosphat gewogen. Durch Abzug des in der phosphorigen Säure enthaltenen Phosphors ergab sich die Menge des Phosphors der Phosphorsäure. Einzelne Bestimmungen sind mehrfach ausgeführt worden, aber nur wenn verschiedene Bestimmungen derselben Versuchsreihe angehören, hat man das arithmetische Mittel berechnet.

Versuchszahlen.

	I. A.	I. B.	I. Mittel.	II.
Totalrückstand der Operation . . .	12.59	—	—	11.18
Im Wasser unlöslicher Rückstand .	4.26	—	—	4.85
Phosphor als phosphorige Säure und als Phosphorsäure im Rückstand	2.82	—	—	2.789
Phosphor als phosphorige Säure im Rückstand	0.129	0.132	0.131	—
Gebildetes Jodphosphonium	15.676	—	—	15.55
Jod im amorphen Phosphor	0.127	—	—	—
Jodwasserstoff bei der Einwirkung von Jod auf Phosphor im Schwefelkohlenstoff gebildet	0.243	—	—	0.256
Jodwasserstoff während der Sublimation des Jodphosphoniums gebildet	3.690	3.750	3.720	3.174
Jodwasserstoff, durch Wasser aus dem Rückstande ausgezogen . .	1.08	1.072	1.076	—

Aus den Ergebnissen der Versuchsreihe No. I erhält man durch Rechnung

Phosphor	amorph	4.133
-	in phosphoriger Säure	0.131
-	in Phosphorsäure	2.689
-	im Jodphosphonium	3.000
		9.953
Jod	im amorphen Phosphor	0.127
-	im Jodphosphonium	12.289
-	im Jodwasserstoff	4.999
		17.415
Wasser	im Rückstand als phosphorige u. Phosphors.	1.728
-	dem Wasserstoffe im Jodphosphonium . .	3.483
-	dem Wasserstoffe im Jodwasserstoff entsprechend	0.354
		5.565.

Es waren angewendet worden 10 Grm. Phosphor und 17.5 Grm. Jod und sind wiedergefunden worden 9.953 Grm. Phosphor und 17.415 Grm. Jod, eine Uebereinstimmung, die nicht vollkommener gewünscht werden kann. Statt der angewendeten 5 Grm. Wasser berechnen sich aus den gebildeten Producten allerdings 5.565 Grm.; allein dieser kleine Ueberschuss kann nicht befremden, wenn man bedenkt, mit welcher Begierde der Jodphosphor Wasser anzieht. Bemerkenswerth ist überdies die grosse Ausbeute an Jodphosphonium,

welche dieser Versuch im Kleinen lieferte; sie beträgt 89.5 pCt. des angewendeten Jods, während beim Arbeiten im Grossen mit denselben Gewichtsverhältnissen, nicht mehr als 68.7 pCt. erhalten wurden.

Versucht man es, die Ergebnisse dieser Untersuchung zur Aufstellung einer Gleichung für die Bildung des Jodphosphoniums zu benutzen, so zeigt es sich, dass die in Wirksamkeit tretenden Quantitäten 5.866 Phosphor, 17.374 Jod und 5.0 Wasser, nahezu 13 At. Phosphor, 9 At. Jod und 19 Mol. Wasser entsprechen. Sieht man von der in überaus kleiner Menge gebildeten phosphorigen Säure ganz ab und erinnert man sich überdiess, dass offenbar eine etwas grössere Menge Wasser zur Geltung kam, so wird man von der Wahrheit nicht sehr weit entfernt sein, wenn man annimmt, dass sich in der fraglichen Reaction 13 At. Phosphor und 9 At. Jod mit 21 Mol. Wasser umsetzen zu 3 Mol. Pyrophosphorsäure, 7 Mol. Jodphosphophonium und 2 Mol. Jodwasserstoffsäure

3 Mol. Pyrophosphorsäure	$3H_4P_2O_7$	$= P_6 \quad H_{12}O_{21}$
7 Mol. Jodphosphonium	$7H_4PI$	$= P_7 I_7 H_{28}$
2 Mol. Jodwasserstoff	$2HI$	$= \quad I_2 H_2$
		$P_{13} I_9 H_{42} O_{21}$.

Dieser Gleichung entsprechen genau

5.86 Phosphor
16.69 Jod und
5.70 Wasser,

und es empfehlen sich daher, da ja stets Phosphor amorph wird, die folgenden Proportionen für die Darstellung des Jodphosphoniums

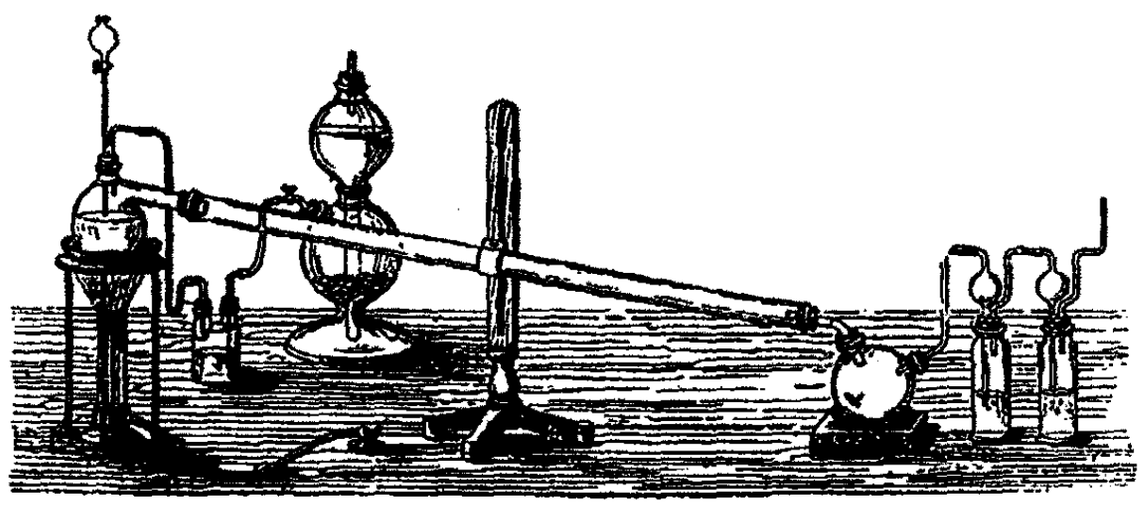
100 Th. Phosphor
170 Th. Jod und
60 Th. Wasser.

Die Vermehrung des Wassers hat den grossen Vortheil, dass sich die Reaction bei viel niedrigerer Temperatur vollzieht, als bei der geringeren Wasserzufuhr, so dass man einer wesentlich grösseren Ausbeute sicher ist. Nach der obigen Gleichung sollte nahezu eine dem Gewicht des angewendeten Jods gleiche Gewichtsmenge Jodphosphonium (99.2 pCt.) erhalten werden. In glücklichen Operationen, welche von Hrn. F. Hobrecker und Hrn. E. Mylius ausgeführt wurden, sind in der That bis 93 pCt. des angewendeten Jods — also wesentlich mehr als selbst in dem kleinen Versuche — an Jodphosphonium gewonnen worden, und Hr. Dr. Bannow, welcher behufs der Bereitung beträchtlicher Mengen von Phosphorbasen für die Wiener Weltausstellung gleichfalls Jodphosphonium im Grossen dargestellt hat, theilt mir mit, dass sich die Ausbeute in einzelnen Operationen, zumal wenn man in recht grossem Maassstabe arbeitet, nahezu bis zur theoretischen steigert. Da das nach den früheren Verhältnissen

erhaltene Jodphosphonium, beim Arbeiten mit grösseren Mengen, nur 68—69 pCt. des angewendeten Jods beträgt, so kann durch reichlichere Wasserzufuhr eine Mehrausbeute von 25 bis 30 pCt. gewonnen werden.

Schliesslich sei es mir noch gestattet, einige kurze Notizen über die Ausführung der Operation beizufügen, welche gleichzeitig als Antwort auf mehrfache briefliche Anfragen, welche mir zugegangen sind, gelten mögen.

Man arbeitet am vortheilhaftesten im Grossen. 400 Grm. Phosphor, 680 Grm. trocknes Jod und 240 Grm. Wasser sind Gewichte, welche sich für Darstellungen im Laboratorium empfehlen. Zur Bearbeitung dieser Quantitäten muss man eine Retorte von 1 Liter Capacität anwenden. In dieser Retorte wird der Phosphor in seinem gleichen Gewichte trockenen Schwefelkohlenstoffs gelöst und in diese Lösung unter guter Abkühlung das Jod in kleinen Portionen eingetragen. Der Schwefelkohlenstoff wird alsdann sorgfältig im Wasserbade abdestillirt, eine Operation, die mehrere Stunden in Anspruch nimmt. Bleibt Schwefelkohlenstoff zurück, so entstehen in dem nun folgenden Sublimationsprocesse flüchtige schwefelhaltige Producte, zumal Schwefelwasserstoff, welcher in der That niemals vollständig zu vermeiden ist. Was endlich die Disposition des Sublimations-Apparates anlangt, so bedarf es nur eines Blickes auf die eingeschaltete Skizze, welche, für einen anderen Zweck gezeichnet, hier eine Stelle finden mag.



Von Wichtigkeit ist es, im Anfang nur gelinde zu erwärmen und das Wasser aus dem Tropftrichter recht langsam einfliessen zu lassen, damit ein Verdampfen desselben möglichst vermieden werde. Während der ganzen Operation bewegt sich durch den Apparat ein langsamer Kohlensäurestrom, welcher einem Zurücksteigen der für die Absorption des Jodwasserstoffsäuregases vorgelegten Flüssigkeit vorbeugt. Zu demselben Ende hat man die Verbindungsröhren zu Kugeln von ziemlichem Umfange ausgeblasen, und die erste Absorptionsflasche mit

verdünnter Jodwasserstoffsäure statt mit reinem Wasser gefüllt. Auf diese Weise ist jede Gefahr des Eindringens von Luft in den Apparat, welche mit dem heissen Jodphosphoniumgase in Berührung kommend, leicht Explosionen veranlassen könnte, vollständig beseitigt. Das Jodphosphonium sammelt sich vorzugsweise in der 1.3 bis 1.5 Meter langen, 3 bis 4 Centimeter weiten Röhre aus starkem Glase, zum sehr geringen Theile auch in der zweihalsigen Kugelvorlage, welche daher, um ein Verstopfen zu vermeiden, durch ein möglichst weites Glasrohr mit der Sammelröhre verbunden werden muss. Eine gut geleitete Sublimation nimmt 8 — 9 Stunden in Anspruch. Gegen Ende der Operation wird die Temperatur etwas verstärkt. Ist der Process zu Ende, so wird die eine Mündung der langen Röhre mit einem Kork geschlossen und das in dicken Krusten an den Wänden sitzende Jodphosphonium mit einem starken oben umgebogenen und zugeschärften Eisendraht losgearbeitet, um in gut schliessenden Flaschen aufbewahrt zu werden. Die als Nebenproduct auftretende Jodwasserstoffsäure ist ziemlich concentrirt, enthält aber gewöhnlich etwas Phosphorsäure.

Das Jodphosphonium ist ein Agens von mannichfaltigster Verwerthbarkeit, ganz abgesehen von seiner Anwendung als kräftigstes Reductionsmittel und zur Darstellung der Phosphine. Ich habe schon früher darauf aufmerksam gemacht [1]), dass es kein geeigneteres Material für die Darstellung reinen Phosphorwasserstoffs giebt; in ähnlicher Weise dient es zur leichten und schnellen Darstellung einer Jodwasserstoffsäure von höchster Concentration. In vielen Reactionen kann man es geradezu statt Jodwasserstoffsäure in Anwendung bringen.

---

95. A. W. Hofmann: Ueber die Phosphine der Propyl-, Butyl- und Amylreihe.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium CXXX; vorgetr. vom Verfasser.)

Vor etwa zwei Jahren hab' ich der Gellschaft eine Methode mitgetheilt, nach welcher sich die primären und secundären Alkoholderivate des Phosphorwasserstoffs mit Leichtigkeit darstellen lassen [2]). Bisher hatte ich diese Methode nur zur Erzeugung der methylirten und äthylirten und in der aromatischen Gruppe der benzylirten Phosphorverbindungen benutzt. Um diese Arbeit abzurunden, sind inzwischen auch noch die Phosphorbasen der Propyl-, Butyl- und Amyl-

---

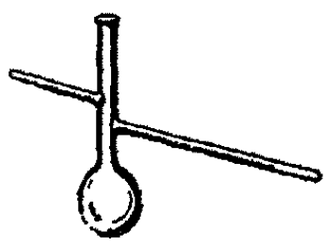
[1]) Diese Berichte IV. 200.

[2]) Hofmann, diese Berichte IV, 430 u. 605.

reihe etwas genauer erforscht worden. Als allgemeines Ergebniss dieser Untersuchungen darf schon jetzt, ehe ich die einzelnen Substanzen des Näheren beschreibe, hervorgehoben werden, dass sich die Methode auch bei der Darstellung dieser höhergegliederten Verbindungen in erwünschtester Weise bewährt hat, so dass man die Alkoholphosphine mit zum wenigsten ebenso grosser Leichtigkeit gewinnen kann, als die entsprechenden Ammoniakderivate.

Was nun zunächst die Darstellung der Propyl-, Butyl- und Amylphosphine anlangt, so bedarf es hier nur des Hinweises auf die früheren Mittheilungen [1]). In allen Fällen wurden zur Erzeugung der primären und secundären Phosphine 2 Mol. Alkoholjodid, 2 Mol. Jodphosphonium und 1 Mol. Zinkoxyd mit einander digerirt; von dem früher eingehaltenen Verfahren wurde nur insofern abgewichen, als man es in der grossen Mehrzahl von Fällen zweckmässiger fand, die Digestion bei 100° vorzunehmen. Ich habe früher für die Darstellung der methylirten und äthylirten Phosphine Digestion bei 150° empfohlen; allein man braucht nur ein wenig länger (5—6 Stunden) im Wasserbade zu digeriren um zu demselben Ergebniss zu gelangen. Aehnliches gilt für die Darstellung der Propyl- und Butylkörper. Auch die Amylkörper bilden sich bei 100°, aber nur langsam, es ist daher vorzuziehen, wenn man in der Amylreihe arbeitet, bis auf etwa 140° bis 150° hinaufzugehen. Auch die durch Zusatz von Wasser zu dem Reactionsproduct fast spontan erfolgende Scheidung der primären und secundären Phosphine, welche man in der Methyl- und Aethylreihe beobachtet, vollzieht sich mit derselben Präcision und Leichtigkeit in den höheren Reihen.

Noch mag hier erwähnt werden, dass die leichte Oxydirbarkeit der Phosphine in den höheren Reihen kaum vermindert erscheint, dass also auch hier alle Destillationen, Siedepunktbestimmungen etc. in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Kohlensäure vorgenommen werden müssen. Derartige Operationen werden wesentlich erleichtert, wenn man sich kleiner, vor der Lampe geblasener Siedekolben bedient, an denen, etwas höher als die Abzugröhre für das Destillat, ein Röhrchen zur Einführung des Gasstroms angelöthet ist, wie aus der eingeschalteten Zeichnung zu ersehen.



Propylreihe.

Da der normale Propylalkohol schwer zu beschaffen ist, so wurden die Versuche in der Isoreihe angestellt, für welche in dem Glycerin leicht zugängliches Material vorhanden ist. Aus diesem

[1]) Loc. cit. supra.

wurde das für die Phosphine erforderliche Propyljodid auf bekannte Weise dargestellt.

Propylphosphin. Das primäre Phosphin des Isopropyls ist eine farblose, durchsichtige, das Licht stark brechende, höchst penetrant riechende Flüssigkeit, welche bei 41° siedet und bei der Temperatur eines heissen Sommertages selbstentzündlich ist. Die Base schwimmt auf Wasser, in dem sie ganz unlöslich ist. In Alkohol und Aether löst sie sich mit Leichtigkeit, ebenso in concentrirten Säuren; die entstehenden, sehr löslichen Salze werden durch Wasser zersetzt; sie sind nicht näher untersucht worden.

Das Propylphosphin enthält

$$C_3 H_9 P = C_3 H_7 . H_2 P$$

ist also mit dem Trimethylphosphin isomer.

$$C_3 H_7 . H_2 P = (CH_3)_3 P = C_3 H_9 P$$

Beide Körper zeigen auch genau denselben Siedepunkt (41°), unterscheiden sich aber schon durch den Geruch, und ebenso in ganz auffallender Weise durch ihr Verhalten zu Schwefel und Schwefelkohlenstoff. Das monopropylirte Phosphin liefert mit diesen Agentien keine krystallisirte Verbindungen wie die tertiäre Methylbase. Die Zusammensetzung des Propylphosphins wurde durch die Bestimmung des Gasvolumgewichtes festgestellt.

	Theorie.	Versuch. I.	Versuch. II.
Gasvolumgewicht	38.0	38.8	39.8

Die Leichtigkeit, mit welcher sich diese Bestimmungen in der Barometerleere ausführen lassen, zumal bei Substanzen von niedrigem Siedepunkte, verleiht dieser Methode, einen im Versuche gefundenen mit dem von der Theorie angezeigten Körper zu identificiren, ausgebreitete Anwendbarkeit. Auch hab' ich mich ihrer in letzterer Zeit zum Oefteren bedient. Sie liefert schnellere und sicherere Resultate als die Verbrennung.

Dipropylphosphin. Die Base wurde als Nebenproduct bei der Darstellung des primären Phosphins gewonnen. Farblos durchsichtige Flüssigkeit von stärkstem Phosphingeruch, bei 118° siedend, allein trotz dieses höheren Siedepunkts den Sauerstoff noch viel kräftiger anziehend als das Propylphosphin. Ein Tropfen auf Fliesspapier gebracht entflammt sich unter Entwicklung dichter, weisser, leuchtender Dämpfe ohne das Papier zu entzünden, welches nur eine leichte Schwärzung erleidet. Das secundäre Phosphin wie das primäre ist unlöslich in Wasser, auf dem es schwimmt löslich in Alkohol und Aether, wie auch in Säuren, mit denen es sehr lösliche Salze bildet.

Die Zusammensetzung des Dipropylphosphins

$$C_6 H_{15} P = (C_3 H_7)_2 HP$$

ist gleichfalls durch die Gasvolumgewichtsbestimmung fixirt worden.

	Theorie.	Versuch. I.	Versuch. II.
Gasvolumgewicht	59	57.3	58.27

Das Dipropylphosphin ist isomer mit dem Triaethylphosphin.

$$(C_3 H_7)_2 H P = (C_2 H_3)_3 P = C_6 H_{15} P$$

Das letztere hat indessen einen um 10° höheren Siedepunkt (128°) und unterscheidet sich von der secundären Base überdies durch die Bildung der wohlbekannten schönkrystallisirten Verbindungen mit Schwefel und Schwefelkohlenstoff.

Tripropylphosphin wurde durch Digestion der secundären Base mit Jodpropyl bei 120° gewonnen. Farblose starkriechende Flüssigkeit von den allgemeinen Eigenschaften der tertiären Phosphine. Beim Zusammentreffen mit Schwefelkohlenstoff entsteht noch eine rothe, wohlkrystallisirte Verbindung; auch mit Schwefel vereinigt sich das Phosphin, die Verbindung krystallisirt aber nicht mehr.

Die Zusammensetzung des Tripropylphosphins

$$C_9 H_{21} P = (C_3 H_7)_3 P$$

wurde durch die Jodbestimmung in dem schönkrystallirten, in Wasser und Alkohol ausserordentlich löslichen, in Aether unlöslichen Jodhydrat festgestellt, welches durch directe Vereinigung des Phosphins mit concentrirter Jodwasserstoffsäure erhalten wird. Der Formel

$$(C_3 H_7)_3 P . HI.$$

entsprechen folgende Werthe

	Theorie.	Versuch. I.	Versuch. II.	Versuch. III.
Jod	44.1	44.12	44.52	43.96

Die beiden ersten Versuchszahlen wurden auf ponderal-analytischem, die letzte auf volumetrischem Wege ermittelt.

Tetrapropylphosphoniumjodid. Digerirt man moleculare Gewichtsmengen von Tripropylphosphin und Jodpropyl einige Stunden lang in geschlossener Röhre bei 100°, so vereinigen sich beide Körper zu einer festen krystallinischen Masse, welche mit Aether gewaschen und aus Wasser umkrystallisirt wird. Man erhält auf diese Weise ein in Würfeln und Octaedern krystallisirendes Jodid, von den allgemeinen Charakteren der quartären Ammonium- und Phosphoniumjodide.

Die Zusammensetzung

$$C_{12} H_{28} P I = (C_3 H_7)_4 P I$$

ergiebt sich aus der Jodbestimmung.

	Theorie.	Versuch. I.	Versuch. II.
Jod	38.48	38.50	38.65

Im ersten Versuche wurde das Jod durch Wägung, im zweiten volumetrisch bestimmt.

Butylreihe.

Wer jemals den normalen Butylalkohol aus der Gährungsbuttersäure dargestellt hat, wird es begreiflich finden, dass ich auch in dieser Reihe von der Isoverbindung ausgegangen bin, welche von den Herren DD. Krämer und Bannow im Zustande vollkommner Reinheit gewonnen wird und im Handel billig zu haben ist.

Butylphosphin. Farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 62°. Die Formel

$$C_4 H_{11} P = C_4 H_9 . H_2 P$$

ist durch eine Phosphorbestimmung fixirt worden.

	Theorie.	Versuch.
Phosphor	34.44	34.09

Das Butylphosphin ist isomer mit dem Diäthylphosphin

$$C_4 H_9 . H_2 P = (C_2 H_5)_2 H P = C_4 H_{11} P$$

Auffallend ist der viel höhere Siedepunkt dieser letzteren Verbindung, welcher bei 85° liegt. Uebrigens siedet ja auch das Triäthylphosphin schon erheblich höher als das mit ihm isomere Dipropylphosphin.

Dibutylphosphin. Wasserhelle Flüssigkeit, welche als Nebenproduct bei der Darstellung der primären Base erhalten wurde. Oxydirbar bis zur Selbstentzündlichkeit. Der Siedepunkt liegt bei 153°. Die Formel

$$C_8 H_{19} P = (C_4 H_9)_2 H P$$

ist durch die Bestimmung des Gasvolumgewichts festgestellt worden.

	Theorie.	Versuch.
Gasvolumgewicht	73	71.27

Tributylphosphin. Die Verbindung bildet sich bei der Digestion von Dibutylphosphin mit Isobutyljodid bei 100°. Nach kurzer Frist erstarrt die Flüssigkeit zu einer prachtvoll krystallisirten Masse, welche man durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Wasser leicht vollkommen rein gewinnt. Durch Behandlung mit Natriumhydrat wird das freie Tributylphosphin als farblose, bei 215° siedende, Flüssigkeit erhalten.

Die Zusammensetzung

$$C_{12} H_{27} P = (C_4 H_9)_3 P$$

erhellt aus der Analyse des vorgenannten Jodids. Der Formel

$$(C_4 H_9)_3 P . H I$$

entsprechen folgende Werthe

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
Jod	38.48	38.39	38.24

Tetrabutylphosphoniumjodid. Tributylphosphin und Jodbutyl vereinigen sich durch mehrtägige Digestion bei 120° zu einer krystallinischen Masse, welche offenbar nichts anders als Tetrabutylphosphoniumjodid ist. Den Krystallen haftet aber eine gleichzeitig gebildete, firnissartige Materie an, welche nicht entfernt werden konnte. Es lässt sich nicht bezweifeln, dass man es hier mit dem quartären Jodid

$$C_{16} H_{36} PI = (C_4 H_9)_4 PI$$

zu thun hat; die Analyse hat indessen keine befriedigenden Ergebnisse geliefert. In der Hoffnung zu einem besseren Resultate zu gelangen, wurde noch eine andere Reaction angesprochen, in welcher sich, wie ich früher gezeigt habe[1]), die tertiären und quartären Phosphoniumjodide der Methyl- und Aethylreihe mit Leichtigkeit erzeugen, nämlich die Wechselwirkung zwischen Jodphosphonium und Alkohol. Diese Versuche sind aber ohne allen Erfolg geblieben. Der Butylalkohol erleidet eine tiefer gehende Umbildung, in Folge deren reichliche Mengen von Kohlenwasserstoffen entstehen; die Bildung von Phosphinen konnte nicht beobachtet werden.

Amylreihe.

Für die Darstellung des Amylphosphins wurden, wie bereits bemerkt, die mit Amyljodid, Jodphosphonium und Zinkoxyd beschickten Röhren bei 140° bis 150° digerirt.

Amylphosphin. Durch die Einwirkung des Wassers auf das gebildete Reactionsproduct wird diese Base in Freiheit gesetzt; man muss aber die Destillation unter Erneuerung des verdampften Wassers längere Zeit fortsetzen, um die letzten Spuren der primären Base überzutreiben, weil sonst der durch Alkali zu befreienden secundären Base eine kleine Menge primären Phosphins beigemischt bleibt. Das Amylphosphin ist eine farblose, auf Wasser schwimmende, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit, von sehr eigenthümlichem, an die beiden Componenten erinnerndem Geruch. Der Siedepunkt liegt bei 106° bis 107°. Obwohl die starkmarkirten Eigenschaften der Phosphine in den Gliedern der Amylreihe schon merklich abgeschwächt erscheinen, so zieht das Amylphosphin den Sauerstoff der Luft gleichwohl noch mit solcher Lebhaftigkeit an, dass man ein die Base enthaltendes Gefäss nicht öffnen kann, ohne dass sich eine entschiedene Wärmeentwicklung wahrnehmen lässt. Um die Formel

$$C_5 H_{13} P = C_5 H_{11} . H_2 P$$

zu constatiren, wurde wieder die Gasvolumgewichtsbestimmung ausgeführt.

---

[1]) Hofmann, diese Berichte IV, 205.

	Theorie.	Versuch.
Gasvolumgewicht	52	51.73

Diamylphosphin. Farblose Flüssigkeit, welche zwischen 210° und 215° siedet. Es zieht den Sauerstoff noch kräftiger an als das Amylphosphin; ein Tropfen auf Fliesspapier gegossen, oxydirt sich unter Bildung von dichten weissen Nebeln, welche im Dunkeln leuchten, allein obwohl das Papier verkohlt wird, findet eine Entzündung nicht mehr statt. In Folge der lebhaften Oxydation wird das unmittelbar nach der Destillation vollkommen durchsichtige Diamylphosphin schnell trübe und setzt nach einiger Zeit eine weisse Materie an den Wänden des Gefässes ab, eine Erscheinung, welche bei den höher gegliederten Phosphinen überhaupt zum Oefteren beobachtet wird.

Um die Zusammensetzung des Diamylphosphins durch eine Zahl zu fixiren, wurde der Phosphor bestimmt, da aber die angewendete Base nicht constant siedete, auch wohl nicht frei von Oxydationsproducten war, so hat die Analyse einen kleinen Verlust ergeben. Die berechnete und gefundene Zahl stimmen aber doch noch hinreichend, dass die Natur der untersuchten Substanz unzweifelhaft erscheint. Der Formel

$$C_{10} H_{23} P = (C_5 H_{11})_2 HP$$

entsprechen folgende Werthe

	Theorie.	Versuch.
Phosphor	17.81	17.11

Triamylphosphin. Meine Kenntniss dieses Körpers ist leider sehr fragmentarisch geblieben. Bei der Digestion von Diamylphosphin und Jodamyl im Verhältniss ihrer Moleculargewichte ward ein zähes Jodid erhalten, welches nicht mehr zum Krystallisiren zu bringen war. Auf Zusatz von Alkali schied sich ein braunes Oel aus, welches bei einer in der Nähe von 300° liegenden Temperatur als farblose Flüssigkeit destillirte. Dieser Körper ist offenbar das Triamylphosphin

$$C_{15} H_{33} P = (C_5 H_{11})_3 P$$

Die Verbindung wurde aber nicht mehr von hinreichender Reinheit erhalten, um eine Analyse ausführen zu können. Das Verhalten, obwohl weniger charakterisch als das der entsprechenden Körper von niedrigerem Kohlenstoffgehalt, lässt indessen über die Natur der Substanz keinen Zweifel. Das Triamylphosphin verbindet sich unter Wärmeentwicklung mit dem Sauerstoff, mit dem Schwefel; endlich mit dem Jodmethyl. Das Triamylphosphinoxyd, — welches auch bei der Destillation des Triamylphosphins als Nebenproduct erhalten wird, — ist eine schönkrystallirte Substanz, über welche ich bei einer anderen Gelegenheit des Näheren berichten werde.

Noch mag hier bemerkt werden, dass Versuche, die tertiäre Base durch die Einwirkung des Jodphosphoniums auf den Alkohol zu er-

halten, wie in der Butylreihe, so in der Amylreihe ohne Erfolg geblieben sind. Auf 150° erhitzt lieferte die Mischung nur Phosphorwasserstoff und Jodamyl. Bei 170° bis 180° erfolgte die Bildung theilweise gasförmiger Kohlenwasserstoffe, unter deren Druck die Röhren in der Regel explodirten.

Tetramylphosphoniumjodid. Da die Reindarstellung des Triamylphosphins misslungen war, so lag eine gewisse Befriedigung darin, dass man schliesslich noch des Tetramylphosphoniumjodids habhaft wurde. Bei einem Versuche durch Einwirkung von Jodamyl auf Diamylphosphin, Triamylphosphin darzustellen, hatte sich auf Zusatz von Alkali neben den flüchtigen Phosphinen ein zähes nicht flüchtiges Liquidum ausgeschieden, in welchem man unschwer das quartäre Jodid erkannte. Nach monatelangem Stehen war dieses Liquidum zu einer krystallinischen Masse erstarrt, welche abgepresst und durch Auflösen in absolutem Alkohol thunlichst von Alkali befreit wurde. Die Jodbestimmung lässt keinen Zweifel, dass in der That das Tetramylphosphoniumjodid

$$C_{20} H_{44} P I = (C_5 H_{11})_4 P I$$

vorlag.

	Theorie.	Versuch.
Jod	28.83	28.00

Gemischte Phosphine.

Im Laufe dieser Untersuchungen sind auch einige gemischte Phosphine dargestellt worden, welche hier noch kurz erwähnt werden sollen.

Methylpropylphosphin. Werden Propylphosphin und Jodmethyl im Verhältniss ihrer Moleculargewichte einige Stunden lang im Wasserbade erhitzt, so erhält man als blendend weisse Krystallmasse das Jodhydrat der gemischten Base. Setzt man die gebildete secundäre Base durch Alkali in Freiheit, so erkennt man die Glätte der Reaction alsbald aus dem Umstande, dass sich mittelst Schwefelkohlenstoff auch nicht eine Spur tertiärer Base in dem Destillationsproducte erkennen lässt. Die gemischte Base der Methyl- und Propylreihe ist eine äusserst oxydirbare, bei 78° bis 80° siedende Flüssigkeit, deren Natur durch die Gasvolumgewichtsbestimmung festgestellt wurde.

Die Formel

$$C_4 H_{11} P = CH_3 . C_3 H_7 . H P$$

verlangt folgende Werthe

	Theorie.	Versuch.
Gasvolumgewicht	45	44.03

Das Methylpropylphosphin ist isomer mit dem Diaethylphosphin und dem Butylphosphin

$$C H_3 . C_3 H_7 . H P = (C_2 H_5)_2 H P = C_4 H_9 . H_2 P = C_4 H_{11} P$$

Bemerkenswerth ist die Verschiedenheit der Siedepunkte dieser drei Körper: Methylpropylphosphin 78°, Diaethylphosphin 85°, Butylphosphin 64°. Auffallend erscheint auf den ersten Blick, dass der Siedepunkt des Propylphosphins durch den Eintritt der Methylgruppe um 39° erhöht wird, das Befremdliche verschwindet aber, wenn man sich erinnert, dass auch die Differenz der Siedepunkte des Methylphosphins und Dimethylphosphins 39° [25° — (— 14°)] beträgt.

Propylbutylphosphin. Erhalten durch Digestion von Propylphosphin mit Butyljodid bei 130°. Die weisse Krystallmasse des gebildeten Jodhydrats liefert mit Alkali das gemischte Phosphin als farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 139° bis 140°, 12° höher als der des Triaetylphosphins und 13° niedriger als der des Dibutylphosphins, von denen das erstere CH_2 weniger, das letztere CH_2 mehr enthält.

Die Formel

$$C_7 H_{17} P = C_3 H_7 . C_4 H_9 . HP$$

ist durch eine Phosphorbestimmung fixirt worden.

	Theorie.	Versuch.
Phosphor	23.48	23.98

Aethylpropylbutylphosphin. Das gemischte secundäre Phosphin der Propyl- und Butylreihe wird schon bei gewöhnlicher Temperatur von Jodaethyl angegriffen. Bei 100° ist die Reaction nach einigen Stunden vollendet. Das erstarrte Jodhydrat lässt sich durch Umkrystallisiren aus Wasser mit Leichtigkeit rein erhalten. Die gemischte tertiäre Base, welche aus dem Jodide durch Alkali abgeschieden worden war, ist eine sehr oxydirbare Flüssigkeit, welche ungefähr bei 190° siedet. Um die durch die Bildungsweise indicirte Zusammensetzung

$$C_2 H_5 . C_3 H_7 . C_4 H_9 . P = C_9 H_{21} P$$

zu verificiren, wurde das eben erwähnte, wohl krystallisirte Jodhydrat analysirt. Der Formel

$$C_2 H_5 . C_3 H_7 . C_4 H_9 P . HI$$

entsprechen folgende Werthe

	Theorie.	Versuch.
Jod	44.09	43.67

Gemischte quartäre Jodide.

Wenn man ein tertiäres Phosphin in Händen hat, so ist man stets versucht, auch noch ein quartäres Jodid darzustellen, da sich diese Körper, zumal wenn es sich um die Zufuhr von Jodmethyl und Jodäthyl handelt, mit ausserordentlicher Leichtigkeit und fast augenblicklich bilden.

Methyltributylphosphoniumjodid. Jodmethyl wirkt auf Tributylphosphin schon bei gewöhnlicher Temperatur mit explosionsartiger Heftigkeit ein. Die krystallinisch erstarrte Masse wird in Wasser gelöst,

mit Alkali versetzt und durch einen Dampfstrom von den flüchtigen Phosphinen getrennt. Wird die Flüssigkeit alsdann mit Kohlensäure behandelt und zur Trockne verdampft, so zieht Alkohol aus dem Rückstande das Jodid aus. Nach Entfernung des Alkohols bleibt es als krystallinische Masse, welche aus Wasser schön krystallisirt. Das Salz hat sämmtliche Eigenschaften der Glieder dieser Gruppe. Es war leicht, durch eine Jodbestimmung die Formel

$$C_{13} H_{30} PI = CH_3 (C_4 H_9)_3 PI$$

festzustellen.

	Theorie.	Versuch. I.	Versuch. II.
Jod	36.92	36.26	36.92

Methyläthylpropylbutylphosphoniumjodid. Diese durch die Mannichfaltigkeit des zu ihrem Aufbau verwendeten Materials ausgezeichnete Verbindung wird durch die Einwirkung des Jodmethyls auf das oben besprochene Aethylpropylbutylphosphin erhalten. Was Reindarstellung und Eigenschaften derselben anlangt, so gilt hier was in dem vorhergehenden Paragraphen bereits gesagt worden ist. Zur Verificirung der durch die Darstellung gegebener Formel diente wiederum das Jodid. Von den beiden Jodbestimmungen bezieht sich die erste auf das Rohproduct, die zweite auf das durch Krystallisation aus Wasser gereinigte Salz. Die Formel

$$C_{10} H_{24} PI = CH_3 . C_2 H_5 . C_3 H_7 . C_4 H_9 . PI$$

verlangt

	Theorie.	Versuch. I.	Versuch. II.
Jod	42.05	42.95	42.26

Bei Anstellung der im Vorstehenden beschriebenen Versuche, welche über einen Zeitraum von nahezu zwei Jahren zurückgreifen, hab' ich mich der unermüdlichen Mitwirkung meiner beiden Assistenten der HH. F. Hobrecker und E. Mylius zu erfreuen gehabt, denen ich hiermit meinen besten Dank ausspreche.

---

96. A. W. Hofmann: Phosphinbildungen unter Mitwirkung von Reductionsprocessen.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CXXXI; vorgetragen vom Verfasser.)

Angesichts der vollendeten Analogie zwischen Monophosphinen und Monaminen, wie sie der vorhergehende Aufsatz nach allen Richtungen hin bethätigt hat, musste sich der Gedanke aufdrängen, die

Darstellung auch von Diphosphinen und Triphosphinen zu versuchen. Die Existenz solcher Verbindungen durfte ich mit Sicherheit annehmen, wenn ich an frühere Versuche zurückdachte, in denen ich das Bromaethylen, das Jodoform und den Vierfachchlorkohlenstoff, beziehungsweise 2, 3 und 4 Mol. Triaethylphosphin hatte fixiren sehen.

Ich hatte einen Augenblick geglaubt, derartige Polyphosphine durch die Einwirkung des Jodphosphoniums auf die genannten Verbindungen bei Temperaturen hervorzubringen, bei welchen sich die reducirende Wirkung des Jodwasserstoffs noch nicht geltend macht. Meine Erwartungen sind indessen getäuscht worden.

Aethylenbromid, Jodphosphonium und Zinkoxyd in verschiedenen Verhältnissen mit einander digerirt, haben nie etwas anderes als Monophosphin geliefert. Das Aethylenbromid wird offenbar zunächst zu Aethylbromid reducirt, welches dann wie das entsprechende Jodid einwirkt. Die Reaction erfolgt erst bei ziemlich hoher Temperatur; um eine einigermaassen vollständige Umbildung zu erzielen, musste 6 Stunden lang bei 160° digerirt werden. Beim Oeffnen der Röhren entwickelten sich Ströme von sauren Dämpfen; das Digestionsproduct lieferte bei der Destillation mit Wasser erhebliche Mengen von Aethylphosphin, welches in concentrirte Jodwasserstoffsäure geleitet und als Jodhydrat identificirt wurde. Der Formel

$$C_2H_5 . H_2P . HI$$

entsprechen folgende Werthe

	Theorie.	Versuch.
Jod	66.84	66.33.

Nach diesem Ergebnisse konnte das Verhalten des Chloroforms zum Jodphosphonium nicht zweifelhaft sein. Das Chloroform musste zu Chlormethyl reducirtwerden und durch die Einwirkung des letzteren auf den Phosphorwasserstoff Methylphosphin sich bilden. Der Versuch hat diese Annahme bestätigt. Chloroform, Jodphosphonium und Zinkoxyd wirken schon bei 100° aufeinander ein. Versetzt man das Reactionsproduct mit Wasser, so entwickeln sich reichliche Mengen von Methylphosphingas, welches mit rauchender Jodwasserstoffsäure in Berührung gebracht das wohlbekannte schöne Jodhydrat

$$CH_3 . H_2P . HI$$

liefert.

	Theorie.	Versuch.
Jod	72.16	72.2.

Ganz ähnliche Erscheinungen wurden bei Versuchen in der aromatischen Reihe beobachtet. Ob man Benzylchlorid C_7H_6Cl oder die durch Phosphorpentachlorid auf das Bittermandeloel entstehende Verbindung $C_7H_6Cl_2$ oder endlich das durch dasselbe Agens aus Benzylchlorid gebildete Trichlorid $\dot{C}_7H_5Cl_3$ mit Jodphosphonium und Zinkoxyd digerirte, unter allen Umständen erhielt man nichts anderes

als Benzylphosphin und Dibenzylphosphin. Diese Beobachtung ist insofern von Interesse, als sie zeigt, dass man für die Darstellung der Benzylphosphine sich ohne allen Nachtheil des rohen Productes bedienen kann, welche man durch heisse Chlorirung des Toluols erhält.

Nach diesen Angaben bedarf es kaum der Erwähnung, dass sich auch die Phosphine der nichtgesättigten Kohlenwasserstoffgruppen mittelst Jodphosphonium nicht darstellen lassen. So zeigt es sich in der That, dass man in gleicher Weise reines Propylphosphin erhält, ob man mit Propyljodid oder mit Allyljodid arbeitet. Zur Darstellung des in dem vorstehenden Aufsatze erwähnten Propyl- und Dipropylphosphins hat stets das Rohjodid gedient, welches durch Behandlung von Glycerin mit Jodphosphor gewonnen wird.

Es versteht sich von selbst, dass diese misslungenen Versuche eben nur zeigen, dass sich die gesuchten Verbindungen auf die angedeutete Weise nicht erzeugen lassen. Man wird sie aber auf anderem Wege erreichen. Offenbar muss bei diesen Reactionen die Anwesenheit des Jodwasserstoffs vermieden werden.

Im Anschluss an diese Bemerkung sei es mir noch gestattet zu erwähnen, dass eine bei -20^0 gesättigte Lösung von Phosphorwasserstoff in Aether unter Druck bei 150^0 in der That mit Leichtigkeit auf das Jodoform einwirkt und einen Körper erzeugt, über welchen ich der Gesellschaft später des Näheren zu berichten hoffe.

---

97. A. W. Hofmann: Weitere Beobachtungen über die Phosphinsäuren.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CXXXII; vorgetr. vom Verfasser.)

In einer früheren Arbeit[1]) hab' ich eine Reihe sauerstoffhaltiger Körper beschrieben, welche sich unter dem Einflusse kräftiger Oxydationsmittel aus den methylirten und äthylirten Phosphinen bilden. Es wurde gezeigt, dass aus den primären Phosphinen zweibasische, aus den secundären einbasische Säuren entstehen; die Oxydationsproducte der tertiären Phosphine haben keine sauren Eigenschaften mehr. Auf Orthophosphorsäure bezogen, stellen sich die Körper der Methylreihe z. B. in folgenden Formeln dar

Orthophosphorsäure $\left.\begin{matrix}HO\\HO\\HO\end{matrix}\right\}PO$

Methylphosphinsäure $\left.\begin{matrix}CH_3\\HO\\HO\end{matrix}\right\}PO$

---

[1]) Hofmann, diese Berichte V, 104.

Dimethylphosphinsäure $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\HO\end{matrix}\right\}PO$

Trimethylphosphinoxyd $\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}PO$

Bei der Darstellung der in dem vorhergehenden Aufsatze beschriebenen Phosphine der dritten, vierten und fünften Kohlenstoffreihe hat sich Gelegenheit geboten, das an den Methyl- und Aethylphosphinen Wahrgenommene durch weitere Beobachtungen zu bestätigen. Es konnte nicht in meiner Absicht liegen, die Oxydationsproducte der Propyl-, Butyl- und Amylphosphine eingehend zu studiren, es sind daher stets nur diejenigen Versuche gemacht worden, welche eben nöthig waren um die Zusammensetzung der von der Theorie angezeigten Körper zu fixiren.

Propylreihe.

Isopropylphosphinsäure. Die Säure wurde durch Behandlung der Salzsäure-Verbindung der Base mit rauchender Salpetersäure dargestellt. Da sich doch immer etwas Phosphorsäure bildet, so wurde das Product der Oxydation mit Ammoniak übersättigt und die mit überschüssiger Essigsäure versetzte Flüssigkeit mit Bleiacetat gefällt. Die von dem Bleiphosphat abfiltrirte, mit Schwefelwasserstoff behandelte Lösung lieferte nach dem Abdampfen die Propylphosphinsäure als eine in Wasser und mehr noch in Alkohol lösliche paraffinartige Masse, welche zwischen 60° and 70° schmilzt.

Die Zusammensetzung

$$C_3H_9PO_3 = C_3H_7 . H_2PO_3$$

wurde durch die Analyse des Silbersalzes festgestellt, welches beim Versetzen der mittelst Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure mit Silbernitrat als amorpher weisser Niederschlag gefällt wird. Der Formel

$$C_3H_7 . Ag_2PO_3$$

entsprechen folgende Werthe

	Theorie.	Versuch.
Silber	63.90	63.55

Die *Dipropylphosphinsäure* wird bei der Oxydation des Dipropylphosphins als eine in Wasser unlösliche ölige Verbindung erhalten, deren Silbersalz eine theerartige Masse ist; es gelang nicht sie in einem für die Analyse brauchbaren Zustande zu gewinnen.

Butylreihe.

Die *Isobutylphosphinsäure*, auf dieselbe Weise wie die Propylverbindung erhalten, bildet eine paraffinartige, in Wasser und Alkohol lösliche Masse, welche bei 100° schmilzt.

Ihre Formel

$$C_4 H_{11} PO_3 = C_4 H_9 . H_2 PO_3$$

ist ebenfalls durch die Analyse des Silbersalzes festgestellt worden. Letzteres wurde als weisser, amorpher Niederschlag, theils aus der durch Ammoniak neutralisirten Säure (I), theils aus dem Kaliumsalze gefällt (II), welches man durch Uebersättigen der Säure mittelst Kaliumcarbonat und Erschöpfung der zur Trockne verdampften Salzmasse mit absolutem Alkohol leicht in Lösung erhält.

Die Formel

$$C_4 H_9 . Ag_2 PO_3$$

verlangt folgende Werthe

	Theorie.	Versuch. I.	Versuch. II.
Silber	61.36	61.61	61.59

Die *Dibutylphosphinsäure* ist ein in Wasser unlösliches Oel, dessen Silbersalz nicht zum Krystallisiren zu bringen war.

Amylreihe.

Zur Darstellung der *Amylphosphinsäure* wurde das Amylphosphin in eine Mischung von gleichen Volumen rauchender Salpetersäure und einer Säure von 1.2 langsam eingegossen; bei Anwendung von rauchender Salpetersäure allein entzündet sich das Phosphin. Die Reinigung der Säure erfolgt wie bei den entsprechenden Verbindungen der Propyl- und Butylreihe. Die Amylphosphinsäure ist in kaltem Wasser schwer-, in heissem leichter löslich; beim Erkalten der heissen Lösung scheidet sie sich in perlmutterglänzenden rhombischen Blättchen aus, welche bei 160° schmelzen. In Alkohol löst sie sich leichter auf. Sie enthält

$$C_5 H_{13} PO_3 = C_5 H_{11} . H_2 PO_3$$

wie aus der Analyse ihres weissen, amorphen Silbersalzes hervorgeht. Letzteres hat die Formel

$$C_5 H_{11} . Ag_2 PO_3$$

	Theorie.	Versuch.
Silber	59.01	59.38

Das Diamylphosphin verwandelt sich bei der Anwendung von Oxydationsmitteln in die ölige *Diamylphosphinsäure*, welche sich aber weder als solche noch in Form eines ihrer Salze in einer für analytische Zwecke fassbaren Form gewinnen liess.

Triamylphosphinoxyd. Wie bereits in einem der vorhergehenden Aufsätze bemerkt wurde, bilden sich bei der Darstellung des Triamylphosphins, wie sorgfältig immer man die Luft ausschliesse, kleine Mengen eines jenseits der Grenzen des Quecksilberthermometers siedenden Körpers, welcher, nachdem das Triamylphosphin übergegan-

gen ist, in dem Halse der Retorte krystallinisch erstarrt. Diese Substanz ist das Triamylphosphinoxyd, welches durch Pressen von dem Triamylphosphin, von dem es durchtränkt ist, ziemlich vollständig befreit werden kann. So gereinigt schmilzt die Verbindung bei 60—65°.

Das Triamylphosphinoxyd löst sich in Alkohol und wird aus dieser Lösung durch Wasser krystallinisch gefällt. Leider hatte ich nicht genug von dem Körper zu meiner Verfügung, um denselben für die Analyse auf diese Weise zu reinigen, daher mag es denn auch kommen, dass die bei der Verbrennung gefundenen Werthe, obwohl sie über die Formel

$$C_{15} H_{33} PO = (C_5 H_{11})_3 PO$$

kaum einen Zweifel lassen, mit einem Fehler behaftet sind. Obige Formel verlangt folgende Werthe

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	69.23	68.26
Wasserstoff	12.69	12.25

Chloride der Methylphosphinsäuren.

Die Leichtigkeit, mit welcher man sich zumal die Methylphosphine verschafft, und die scharfmarkirten Charaktere der ihnen entsprechenden Phosphinsäuren sind Veranlassung gewesen, die letzteren etwas genauer zu studiren. Es schien vor Allem interessant die Hydroxylgruppen in diesen Säuren durch Chlor zu ersetzen, in einem Wort die Säurechloride darzustellen.

Methylphosphinsäurechlorid. Phosphorpentachlorid wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur mit grosser Lebhaftigkeit auf Monomethylphosphinsäure ein. Man mischt langsam und in kleinen Portionen 1. Mol. Methylphosphinsäure mit 2 Mol. Phosphorpentachlorid, wobei man sich mit Vortheil der bekannten Schlauchvorrichtung bedient. Die Reactionsproducte sind Salzsäure und eine Flüssigkeit, welche leicht übergetrieben werden kann. Schon bei der ersten Rectification spaltet sich diese Flüssigkeit in Phosphoroxychlorid und eine blendendweisse krystallinische Verbindung, welche bei 32° schmilzt und bei 163° siedet.

Die Analyse führte zu der von der Theorie angedeuteten Zusammensetzung

$$CH_3 Cl_2 PO$$

	Theorie.	Versuch.			
		I.	II.	III.	IV.
Chlor	53.38	52.81	52.84	53.27	53.07

Die Bestimmungen wurden in der Art ausgeführt, dass man das Chlorid mit Ammoniak übersättigte und in der mit Essigsäure ver-

setzten Flüssigkeit das Chlor titrirte. Das gebildete phosphinsaure Silber bleibt in der Essigsäure gelöst.

Das Säurechlorid bildet sich also, genau wie man erwarten durfte, nach der Gleichung

$$CH_3(HO)_2PO + 2PCl_5 = CH_3Cl_2PO + 2PCl_3O + 2HCl.$$

Durch Wasser wird das Chlorid mit explosiver Heftigkeit, unter Entwicklung von Salzsäure und Rückbildung von Methylphosphinsäure zerlegt. Eine ganz ähnliche Umbildung erfolgt mit Alkohol unter Entbindung von Methylchorid; auf Zusatz von Wasser zu der Mischung scheidet sich keine Spur einer unlöslichen Verbindung aus; die Flüssigkeit liefert beim Abdampfen Methylphosphinsäure. Ammoniak und Anilin wirken ebenfalls mit grosser Heftigkeit auf das Chlorid ein, neben den salzsauren Salzen, bilden sich Amid und Anilid, allein von Eigenschaften, welche zu eingehender Untersuchung nicht eben einladen.

Dimethylphosphinsäurechlorid wird, ähnlich wie die eben beschriebene Verbindung, durch die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf die Dimethylphosphinsäure gewonnen, indem man natürlich auf 1 Mol. Säure in diesem Falle nur 1 Mol. Pentachlorid anwendet. Auch hier erfolgt die Reaction schon bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Salzsäureentwicklung und die Scheidung des flüssigen Destillationsproductes durch Destillation in Phosphoroxychlorid und starres Dimethylphosphinsäurechlorid gelingt selbst noch leichter. Das schönkrystallisirte Chlorid schmilzt bei 66° und siedet constant bei 204°. Die Zusammensetzung

$$C_2H_6ClPO = (CH_3)_2ClPO$$

wurde ähnlich wie die der monomethylirten Verbindung durch Titrirung ermittelt.

	Theorie.	Versuch. I.	II.	III.
Chlor	31.55	31.11	31.29	31.30

Die Bildung des Dimethylphosphinsäurechlorids erfolgt mithin nach der Gleichung

$$(CH_3)_2(HO)PO + PCl_5 = (CH_3)_2ClPO + PCl_3O + HCl$$

Das Chlorid zerlegt sich mit Wasser, aber viel weniger heftig als das Monomethylsäurechlorid; die zurückgebildete Säure, welche vom Wasser nicht ganz leicht benetzt wird, löst sich nur langsam auf. Alkohol bewirkt dieselbe Zersetzung unter Entwicklung von Methylchlorid. Mit Ammoniak entsteht das Amid, mit Anilin das Anilid der Dimethylphosphinsäure; letzteres ist in Aether löslich und auf diese Weise von dem gleichzeitig gebildeten salzsauren Anilin zu trennen Beim Verdampfen des Aethers bleibt es als ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit zurück.

Wenn man sich längere Zeit mit den Oxydationsproducten der Phosphine beschäftigt, so gelangt man unabweislich zu dem Schlusse, dass die Phosphinsäuren nur die Endglieder der Umwandlung der Phosphine sind, denen die Bildung anderer sauerstoffärmerer Körper vorangeht. Man wird auf diese Weise zur Annahme der Existenz von phosphinigen Säuren geführt, welche zu den Phosphinsäuren in derselben Beziehung stehen, wie die phosphorige zu der Phosphorsäure.

Bereits sind zahlreiche Versuche zur Isolirung der phosphinigen Säuren angestellt worden; ich unterlasse es sie schon heute eingehender zu besprechen; nur sei hier noch bemerkt, dass sich im Verlaufe dieser Untersuchung einige willkommene Fingerzeige hinsichtlich der Constitution der phosphorigen Säure ergeben haben, deren Andeutungen weiter verfolgt werden müssen, ehe man ein deutliches Bild der hier in Sicht tretenden Erscheinungen gewinnen kann.

Schliesslich sei es mir gestattet der werthvollen Hülfe zu gedenken, welche mir Herr Dr. E. Mylius, wie bei so vielen anderen Gelegenheiten, so auch im Verlaufe meiner Untersuchungen über die Phosphorkörper mit einer Sachkenntniss, einer Ausdauer und Hingebung geleistet hat, welche mir stets in dankbarer Erinnerung bleiben werden.

---

98. A. W. Hofmann: Ueber das Propylendiamin.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CXXXIII.)

Wie ich bereits in einer früheren Sitzung der Gesellschaft erwähnt habe [1]), bin ich durch die Darstellung grösserer Mengen von Aethylendiamin aus den Rückständen der Chloralfabrikation veranlasst worden, das Studium der Aethylenbasen im Allgemeinen wieder aufzunehmen, um diese Untersuchung zu einem Abschluss zu bringen. Im Durchblättern älterer Arbeits-Journale fand ich bei dieser Gelegenheit einige Aufzeichnungen über unvollendet gebliebene Versuche, die Homologen des Aethylen in anderen höheren Reihen und zumal das Propylendiamin darzustellen. Der Güte meines Freundes, des Herrn Dr. Oppenheim, der mir eine sehr erhebliche Menge reinen, bei seinen Versuchen über die Propylenreihe als Nebenproduct gewonnenen, aus Glycerin stammenden Propylenbromids zur Fortsetzung dieser Versuche hat überlassen wollen, verdanke ich's, dass ich heute über das Propylendiamin etwas Näheres mittheilen kann.

Einwirkung des Ammoniaks auf das Propylenbromid. Nachdem einige Vorversuche in zugeschmolzenen Röhren gelehrt hatten, dass sich

[1]) Hofmann, diese Berichte IV, 666 und V. 240.

das Propylenbromid dem Ammoniak gegenüber gerade so wie das Aethylenbromid verhält, wurden grössere Mengen des Bromids mit einem Ueberschusse von alkoholischem Ammoniak in einem emaillirten Digestor drei bis vier Tage lang bei 100° digerirt, bis sich in einer herausgenommenen Probe auf Zusatz von Wasser kein Propylenbromid mehr ausschied.

Ein Theil der Flüssigkeit wurde alsdann von dem ausgeschiedenen Bromammonium abfiltrirt und mit Silberoxyd digerirt. Es entstand eine stark alkalische Flüssigkeit, in welcher nach dem Verjagen des Alkohols und Ammoniaks, Platinchlorid einen hellgelben, flockigen, in Wasser ganz unlöslichen Niederschlag hervorbrachte, von dessen näherer Untersuchung Abstand genommen wurde, da es sich im Augenblicke nur darum handelte, die völlige Analogie der Erscheinungen in der Aethylen- und Propylenreihe festzustellen.

In der anderen Hälfte des alkoholischen Digestionsproducts wurde alsdann ein Ueberschuss von festem Kalihydrat aufgelöst und die Flüssigkeit zur Entfernung des Alkohols und des Ammoniaks eine Zeitlang in einer Retorte auf dem Wasserbade erhitzt. Man erhielt, als die Destillation nach Verjagung des Ammoniaks weiter fortgesetzt wurde eine ölige Flüssigkeit, welche etwa bei 120° siedete, mit Salzsäure versetzt, zu einem schön krystallisirenden Salze eindampfte und mit Platinchlorid ein schönes Chloroplatinat lieferte. Die weiter unten anzuführenden Analysen sowohl des salzsauren Salzes als auch der Platinverbindung zeigten, dass hier in der That das Propylendiamin vorlag.

Nachdem das Propylendiamin überdestillirt war, stieg die Temperatur beinahe schnell auf 200° und alsdann langsam noch weit darüber hinaus, es gingen schwerflüssige Basen, offenbar secundäre und tertiäre Diamine und vielleicht gar Triamine, über, auf deren Untersuchung verzichtet wurde.

Zur genaueren Untersuchung des Propylendiamins wurden nunmehr grössere Mengen der Base dargestellt, und für diesen Zweck, neben dem aus Glycerin gewonnenen, auch grössere Mengen Propylenbromid angewendet, welches durch Erhitzen von Amylalkoholdampf in glühenden Röhren und Behandlung des gebildeten Gases mit Brom erhalten worden war.

Propylendiamin. Versucht man die durch Fractionirung aus dem Rohproducte der Reaction ausgeschiedene Base durch Kalihydrat zu entwässern, so erkennt man bald, dass, gerade wie bei dem Aethylendiamin, das Wasser auch hier durch die Alkalihydrate nicht vollständig entfernt werden kann. Man liess deshalb alsbald metallisches Natrium auf das in einem kleinen Siedekolben befindliche Hydrat einwirken. Die anfangs sehr heftige Wasserstoffentwicklung erlahmte bald, begann aber von Neuem, als der Kolben im Paraffinbade auf

150—160° erhitzt wurde. Als sich die Gasentwicklung auch jetzt wieder, in Folge der Bildung von viel Natriumhydrat, verlangsamte, wurde das Diamin im trockenen Wasserstoffstrom überdestillirt und die Flüssigkeit mit einer neuen Menge von Natrium digerirt. Erst nachdem man diese Reihenfolge von Operationen noch zweimal wiederholt hatte, übte metallisches Natrium keine Einwirkung mehr aus, und die nunmehr bei 119—120° siedende Flüssigkeit erwies sich als chemisch reines Propylendiamin. Der Formel

$$C_3 H_{10} N_2 = C_3 H_6 . H_4 N_2$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.		Versuch.
C_3	36	48.64	48.51
H_{10}	10	13.52	13.73
N_2	28	37.84	—
	74	100.00	

Die Formel wurde überdies durch eine Gasvolumgewichtsbestimmung bestätigt, welche in der mit Wasserdampf umhüllten Barometerleere genommen wurde.

	Theorie.	Versuch.
Gasvolumgewicht	37	36.83

Das wasserfreie Propylendiamin ist eine farblose, durchsichtige, nicht ganz leichtbewegliche Flüssigkeit von 0.878 Vol. Gew. bei 15°, welche mit ausserordentlicher Begierde Feuchtigkeit anzieht. Die Hydratbildung erfolgt mit solcher Schnelligkeit, dass sich ein mit Propylendiamin benetzter Glasstab, mit feuchter Luft in Berührung gebracht, in Nebel einhüllt. Mit ähnlicher Heftigkeit verbindet es sich mit der Kohlensäure; ein Tropfen Base hat sich an der Luft schon nach kurzer Frist in Carbonat verwandelt. Auffallend ist der niedrige Siedepunkt des wasserfreien Propylendiamins; es siedet in der That nur um 3° höher als das homologe Aethylendiamin, dessen Siedepunkt bei 117° liegt.

Propylendiaminhydrat. Das primäre Diamin der Aethylenreihe fixirt bekanntlich 1 Mol. Wasser; das durch längere Digestion mit Kalihydrat so weit als möglich entwässerte Aethylendiamin hat die Zusammensetzung

$$C_2 H_{10} N_2 O = C_2 H_4 . H_4 N_2 . H_2 O.$$

Es schien von Interesse zu erfahren, ob das Hydrat des Propylendiamins eine ähnliche Constitution besitze. Propylendiaminhydrat, welches längere Zeit mit Kalihydrat in Berührung gewesen war, zeigt merkwürdiger Weise fast denselben Siedepunkt, wie die wasserfreie Base. Die bei der Analyse gewonnenen Zahlen entsprechen nicht der von der Analogie angedeuteten Verbindung, sondern führen zu der Annahme, dass hier eine Verbindung von 2 Mol. Propylendiamin mit 1 Mol. Wasser vorliege. Die Formel

$$C_6 H_{22} N_4 O = 2 [C_3 H_6 . H_4 N_2] . H_2 O$$

verlangt folgende Werthe:

	Theorie.		Versuch. I.	Versuch. II.
C_6	72	43.33	43.18	—
H_{22}	22	13.25	13.3	—
N_4	56	33.73	—	34.2
O	16	9.64	—	—
	166	100.00		

Bei der Gasvolumgewichtsbestimmung wurde die Zahl 26.7 beobachtet. Nimmt man an, dass sich bei der Dissociation 6 Vol. Gas bilden, so würde sich das Volumgewicht eines solchen Gasgemenges zu $\frac{166}{6} = 27.6$ berechnen. Ich lasse es dahingestellt sein, ob hier wirklich eine chemische Verbindung vorliegt.

Propylendiamin-Salze. Es sind nur wenige Versuche mit denselben angestellt worden.

Das *Propylendiamin-Chlorhydrat* krystallisirt aus Wasser in schönen, langen, weissen, ausserordentlich löslichen Nadeln, welche schon einige Grade über 100° schmelzen. Das Salz ist sehr hygroskopisch. Auch in Alkohol löst es sich, obwohl weniger leicht. Es hat die Zusammensetzung

$$C_3 H_6 \; H_4 N_2 . 2 HCl$$

	Theorie.	Versuch.
Chlor	48.29	48.05

Platinsalz. Das salzsaure Salz liefert nur in concentrirter Lösung einen Niederschlag mit Platinchlorid. Beim Vermischen mässig concentrirter Flüssigkeiten setzen sich nach einiger Zeit vierseitige Täfelchen von grosser Schönheit ab. Sie sind ungleich löslicher als das Platinsalz des Aethylendiamins. Die Formel

$$C_3 H_6 . H_4 N_2 . 2 HCl . Pl Cl_4$$

verlangt

	Theorie.	Versuch. I.	Versuch. II.	Versuch. III.
Platin	40.63	40.25	40.37	40.55

Das *Bromhydrat* und das *Jodhydrat* des Propylendiamins sind ebenfalls gut krystallisirte Salze, welche dem Chlorhydrat sehr ähnlich sind. Das *Nitrat* konnte nicht krystallisirt erhalten werden.

Ich will diese Mittheilung nicht schliessen, ohne dankend der werthvollen Hülfe zu gedenken, welche mir eine talentvolle Schülerin Fräulein Julie Lermontoff im Laufe des letzten Jahres bei meinen wissenschaftlichen Arbeiten, und zumal bei Anstellung der beschriebenen Versuche hat gewähren wollen.

99. E. Mylius: Ueber einige Kohlensäurederivate des Isobutyls.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CXXXIV.)

Im Anschluss an eine frühere Mittheilung in diesen Berichten habe ich im Folgenden noch einiger seitdem dargestellter Kohlensäureabkömmlinge des Isobutylalkohols Erwähnung zu thun.

Nach dem Verfahren, welches neuerdings von Salomon in der Aethylreihe angewendet worden ist, um den Aether $\left.\begin{matrix}C_2H_5S\\C_2H_5O\end{matrix}\right\rangle CO$ zu gewinnen, habe ich zwei isomere Aether von der Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\C_2H_5\end{matrix}\right\}CO_2S$ dargestellt, welche sich durch die Lagerung des Schwefels und Sauerstoffs zu den beiden Kohlenwasserstoffen von einander unterscheiden. Der eine derselben,

Sulfoäthyldioxycarbonsaures Butyl $\left.\begin{matrix}C_2H_5S\\C_4H_9O\end{matrix}\right\rangle CO$

wurde in der Weise gewonnen, dass zu in einem gut gekühlten Kolben befindlichem Natriumäthylsulfid tropfenweise fast die äquivalente Menge Chlorkohlensäurebutyläther gefügt wurde. Nachdem die sehr stürmische Reaction beendet war, wurde der breiig gewordene Kolbeninhalt gut durchgeschüttelt und im Wasserbade erwärmt, bis der Chlorkohlensäureäther vollständig verschwunden war. Nach Zusatz von Wasser zu dem Reactionsproduct wurde der obenauf schwimmende Aether abgehoben, getrocknet und fractionirt, bis er einen constanten Siedepunkt zeigte. So in reinem Zustande gewonnen, bildet das sulfoäthyldioxycarbonsaure Butyl eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von einem gleichzeitig an Mercaptan und Kohlensäureäther erinnernden Geruch, von dem spec. Gew. 0.9939 bei + 10° und dem Siedepunkt 190°—195°. Die Reinheit der Substanz ergab sich aus folgenden analytischen Zahlen:

	Theorie.		Versuch.
C_7	84	51.85	51.35
H_{14}	14	8.64	8.72
O_2	32	19.75	—
S	32	19.75	20.25
	162	99.99	

Da mir zu der Zeit, als der Aether dargestellt wurde, Analoga desselben nicht bekannt waren, so wurde das Verhalten desselben gegen einige Reagentien näher untersucht.

Mit alkoholischer Kalilauge bei niederer Temperatur gemischt und kurze Zeit sich selbst überlassen, wurde er unter Entwicklung des Geruches von Mercaptan zersetzt und es schieden sich zarte seide-

glänzende Krystallnadeln aus, wahrscheinlich aus butylkohlensaurem Kalium bestehend. Beim Erwärmen mit überschüssigem Kaliumhydrat machten dieselben Krystallen von kohlensaurem Kalium Platz, es erfolgte also eine endliche Zersetzung nach der Gleichung

$$\begin{matrix} C_2H_5S \\ C_4H_9O \end{matrix}\!\!>CO + 2\,HOK = \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\!\!>S + \begin{matrix} C_4H_9 \\ H \end{matrix}\!\!>O + K_2CO_3$$

Bei einem Aether mit verschiedenen Radicalen schien es mir nothwendig, das nach dieser Gleichung gebildete Aethylmercaptan ausser durch den Geruchssinn noch durch eine Zahl zu fixiren. Es wurde deshalb aus dem Product obiger Zersetzung der bis 80° siedende Antheil abdestillirt und mit einem Ueberschuss alkoholischer Quecksilberchloridlösung gekocht. Der dadurch entstandene pulverige Niederschlag von Quecksilberchlorüräthylsulfid $C_2H_5S\cdots HgCl$ gab bei der Analyse 67.42 Hg, während die Formel 67.45 Hg verlangt.

Als in eine alkoholische Lösung des Aethers Ammoniak bis zur Sättigung geleitet und die Flüssigkeit bei 100° kurze Zeit digerirt wurde, fand eine Zersetzung in Butylcarbamat und Aethylsulfhydrat nach folgender Gleichung statt:

$$\begin{matrix} C_2H_5S \\ C_4H_9O \end{matrix}\!\!>CO + H_3N = \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\!\!>S + \begin{matrix} H_2N \\ C_4H_9O \end{matrix}\!\!>CO$$

Das hierbei entstandene carbaminsaure Butyl wurde ausser an seinen sonstigen charakteristischen Eigenschaften an dem Schmelzpunkt + 56° erkannt. Das nach der vorhin erwähnten Methode gewonnene Chlorquecksilbermercaptid gab statt 67,45 Hg bei der Analyse 67.80 Hg.

Der dem eben besprochenen isomere Körper

Sulfobutyldioxycarbonsaures Aethyl $\begin{matrix} C_4H_9S \\ C_2H_5O \end{matrix}\!\!>CO$

wurde nach derselben Methode wie jener, unter Anwendung von Chlorkohlensäureäthyläther und Natriumbutylsulfid gewonnen.

Die Uebereinstimmung in der procentischen Zusammensetzung mit dem vorhergehenden Aether ergiebt sich aus den Zahlen der Analyse, welche hier folgen:

	Theorie.		Versuch.
C_7	84	51.85	51.97
H_{14}	14	8.64	8.69
O_2	32	19.75	—
S	32	19.75	19.48
	162	99.99	

Bei der grossen Aehnlichkeit der physikalischen Eigenschaften

dieses Aethers mit denen des vorhergehenden, welche sich aus der folgenden Zusammenstellung derselben ergiebt:

$$\begin{matrix} C_4H_9O \\ C_2H_5S \end{matrix}\!\!>CO \qquad\qquad \begin{matrix} C_2H_5O \\ C_4H_9S \end{matrix}\!\!>CO$$

Siedepunkt 190°—195° Siedepunkt 190°—193°.
Spec. Gew. bei + 10° 0.9939. Spec. Gew. bei + 10° 0.9938,

schien es nothwendig, auch bei diesem Aether die Zersetzungsweisen näher zu studiren.

Dem Einflusse des Ammoniaks setzte er einen ungleich grösseren Widerstand entgegen, als der vorherbeschriebene. Es bedurfte langandauernder Digestion bei 100°, um ihn vollständig nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_4H_9S \\ C_2H_5O \end{matrix}\!\!>CO + H_3N = \begin{matrix} C_4H_9 \\ H \end{matrix}\!\!>S + \begin{matrix} H_2N \\ C_2H_5O \end{matrix}\!\!>CO$$

zu zerlegen. Das hierbei auftretende Urethan wurde leicht an seiner Löslichkeit in Wasser, Krystallisirbarkeit und der Fähigkeit, unzersetzt zu destilliren erkannt. Das andre Zersetzungsproduct, Butylsulfhydrat, wurde durch die Analyse des Chlorquecksilbermercaptids $C_4H_9S.--HgCl$ identificirt, welche 61.81 Hg statt 61.63 Hg lieferte.

Eine zur vollständigen Zersetzung unzureichende Quantität einer Lösung von Kaliumhydrat in absolutem Alkohol wirkte in der Kälte in der Weise auf den Aether, dass zarte Nadeln von äthylkohlensaurem Kalium ausgeschieden wurden, dessen Analyse nach dem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol 31.88 Ka statt 30.53 Ka ergab. Der etwas zu hohe Kaliumgehalt erklärt sich zur Genüge aus der grossen Empfindlichkeit des äthylkohlensauren Kaliums gegen Wasser, durch welches es sofort in primäres kohlensaures Salz und Alkohol zerfällt. Bei der weiteren Einwirkung des Kaliumhydrates wurde auch hier krystallisirtes Kaliumcarbonat und Alkohol gebildet, so dass also die Gleichung der vollständigen Zersetzung folgende ist.

$$\begin{matrix} C_4H_9S \\ C_2H_5O \end{matrix}\!\!>CO + (HKO)_2 = \begin{matrix} C_4H_9 \\ H \end{matrix}\!\!>S + \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\!\!>O + K_2CO_3.$$

Das bei der Zersetzung gebildete Butylmercaptan wurde durch die Darstellung der Chlorquecksilberverbindung fixirt, welche bei der Analyse 61.52 Hg statt 61.63 Hg lieferte.

In der Erwartung, aus dem Aether durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat ein Salz von der Formel

$$\begin{matrix} C_4H_9S \\ KS \end{matrix}\!\!>CO \text{ oder } \begin{matrix} C_2H_5O \\ KS \end{matrix}\!\!>CO$$

darstellen zu können, untersuchte ich auch die Umsetzung, welche der Aether mit diesem Reagens erleidet.

Alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat, dargestellt durch Sättigen einer Lösung von Kaliumhydrat in absolutem Alkohol mit Schwefelwasserstoff, wurde zuerst bei mittlerer Temperatur und, da hier keine Einwirkung wahrgenommen wurde, bei 100° mit dem Aether digerirt. Nach 12stündiger Digestion hatte sich eine bedeutende Quantität Krystalle abgeschieden, welche in der Folge als kohlensaures Kali erkannt wurden. Beim Oeffnen der Röhre entwich viel Schwefelwasserstoffgas und in dem Alkohol blieb Butylsulfhydrat gelöst, welches, auf geeignete Weise in die Chlorquecksilberverbindung verwandelt, durch die Analyse der letzteren erkannt wurde (ber. 61.63 Hg., gef. 61.86 Hg).

Es hatte demnach hier eine Umsetzung nach der Gleichung

$$\left.\begin{matrix}C_4H_9S\\C_2H_5O\end{matrix}\right\rangle CO + 2HKS + 2H_2O = \left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right\rangle S + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\rangle O + 2H_2S + Ka_2CO_3$$

stattgefunden. Die zwei Mol. Wasser, welche bei dieser Zersetzung betheiligt waren, rührten von der Bildung des Kaliumsulfhydrats durch Sättigung von Kaliumhydrat mit Schwefelwasserstoff her, wobei ja auf ein Mol. Kaliumsulfhydrat 1 Mol. Wasser frei wird.

Ausser den eben besprochenen beiden Aethern wurden noch Trisulfocarbonsaures Butyl und Butyltrisulfocarbonsaures Natrium dargestellt, deren Besprechung ich folgen lasse.

Trisulfocarbonsaures Butyl $\left.\begin{matrix}C_4H_9S\\C_4H_9S\end{matrix}\right\rangle CS$

Um diesen Aether darzustellen, wurde die concentrirte wässrige Lösung von trisulfocarbonsaurem Kalium, welche man durch Fällung einer wässrigen Lösung des Salzes mittelst Alkohol gewinnt, mit Jodbutyl geschüttelt, in der Hoffnung, eine Umsetzung bei mittlerer Temperatur eintreten zu sehen. Da letzteres jedoch nicht geschah, so wurde anfänglich bei 100°, schliesslich bei 130° digerirt. Die Steigerung der Temperatur auf 130° hatte jedoch den unangenehmen Erfolg, dass eine Umsetzung zwischen dem Wasser, dem Jodbutyl und dem trisulfocarbonsauren Kalium in Kaliumhydrocarbonat, Jodkalium, Schwefelwasserstoff und Butylmercaptan nach folgender Gleichung stattfand:

$$C_4H_9I + 3H_2O + K_2(S_2CS) = C_4H_9SH + KI + \left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\rangle CO + 2H_2S$$

Trotzdem durch diese Nebenreaction viel Jodbutyl verbraucht

worden war, genügte die Menge des gleichzeitig gebildeten Trisulfocarbonsäurebutyläthers doch, um ihn im reinen Zustande zu gewinnen. Er bildet eine orangerothe ölige Flüssigkeit von nur geringem Geruch, welche bei 285°—289° siedet. Die Analyse gab die auf die Formel $\begin{matrix} C_4H_9S \\ C_4H_9S \end{matrix}\!\!>CS$ stimmenden Werthe.

	Theorie.		Versuch.
C_9	108	48.64	48.05
H_{18}	18	8.11	8.12
S_3	96	43.25	44.07
	222	100.00	100.24

Die Reactionen des Aethers sind ähnlich denen, welche bei den analogen Verbindungen niederer Reihen beobachtet worden sind. Ammoniak zersetzt ihn unter Bildung von Sulfocyanammonium und Butylmercaptan. Alkoholisches Kaliumhydrat wirkt bei gewöhnlicher Temperatur langsam ein unter Bildung eines in Alkohol leicht löslichen butylsulfokohlensauren Salzes, für welches keine deutbaren analytischen Zahlen zu erhalten waren, welchem aber, wenn man die Analogie in der Aethylreihe der Vermuthung zu Grunde legt, die Formel $\begin{matrix} C_4H_9S \\ KS \end{matrix}\!\!>CO$ zukommen dürfte. Kocht man den Aether mit alkoholischer Kalilauge, so wird neben Butylsulfhydrat und Schwefelkalium Kaliumcarbonat gebildet.

Butyltrisulfocarbonsaures Natrium $\begin{matrix} C_4H_9S \\ NaS \end{matrix}\!\!>CS$.

Dieses Salz wurde aus Natriumbutylsulfid durch Vereinigung desselben mit Schwefelkohlenstoff dargestellt. Der zugefügte Schwefelkohlenstoff wurde von dem Mercaptid unter starker Erwärmung gebunden und man erhielt ein quittengelbes Salz, welches nach dem Verdampfen des Kohlenstoffsulfids vollständig rein war. Es ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus letzterem in gelben, warzig gruppirten Nadeln. Bei mittlerer Temperatur wird es nur langsam von Wasser zersetzt, auf 100° damit erhitzt, geht es jedoch ziemlich schnell in Natriumhydrocarbonat, Schwefelwasserstoff und Butylmercaptan über.

Die Analyse des Salzes lieferte folgende Zahlen:

	Theorie.		Versuch. I.	II.	III.
C_5	60	31.92	—	—	—
H_9	9	4.79	—	—	—
S_3	96	51.06	50.44	—	—
Na	23	12.23	12.92	12.05	11.60
	188	100.00			

Ein Oel, welches sich aus der wässrigen Lösung des Salzes auf Zusatz von Schwefelsäure abscheidet, wahrscheinlich die Säure C_4H_9S ⋮ CS, zeigte sich zu unbeständig, um gute analytische Resultate erwarten zu lassen.
HS

---

100. G. A. Barbaglia: Ueber die Einwirkung des Chlors auf den Isobutylaldehyd.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CXXXV.)

Vor einiger Zeit hat Hr. Adolph Schröder[1]) im hiesigen Laboratorium Versuche über die Einwirkung des Chlors auf den Valeraldehyd angestellt und gefunden, dass sich dieser Körper bei starker Abkühlung in eine bei 131° bis 135° siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung C_5H_9ClO verwandelt, welche sich als Monochlorvaleraldehyd, — isomer mit dem durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Kaliumvalerat entstehenden Valerylchlorid, — zu erkennen gab.

Ich habe versucht aus dem Isobutylaldehyd in ähnlicher Weise ein Monochlorderivat darzustellen, bin aber zu ganz anderen Ergebnissen gelangt, als man der Analogie nach hätte erwarten sollen.

Leitet man bei gewöhnlicher Temperatur einen Chlorstrom in Isobutylaldehyd, so wirkt die gebildete Salzsäure alsbald auf den noch nicht angegriffenen Theil der Butylverbindung, und es entsteht ein schwarzes, klebriges Aldehydharz, an dessen Gegenwart alle Versuche, die gebildete Chlorverbindung durch fractionirte Destillation rein darzustellen, gescheitert sind. Glücklicher Weise wird diese secundäre Reaction fast ganz vermieden, wenn man die Einwirkung in einer Kältemischung vor sich gehen lässt. Die in dem Processe gebildete Salzsäure haftet dem Reactionsproduct mit grosser Hartnäckigkeit an. Natriumcarbonat und Silberoxyd können zu ihrer Entfernung nicht angewendet werden, da sie zersetzend auf die gebildete Chlorverbindung einwirken. Kohlensäure, welche man stundenlang durch die Flüssigkeit strömen liess, richtete nur wenig aus. Das erwünschte Ziel ward aber schliesslich durch Behandlung der chlorirten Flüssigkeit mit Marmor bei Gegenwart von Wasser in einfachster Weise erreicht. Bei dieser Behandlung hat man überdies den Vortheil, dass sowohl der Isobutylaldehyd als auch die aus ihm entstehende Monochlorverbindung in erheblicher Weise vom Wasser gelöst werden,

---

[1]) Schröder, diese Berichte IV, 400.

während die secundären Reactionsproducte darin unlöslich sind und auf diese Weise mit Leichtigkeit getrennt werden können.

Nachdem auf diese Art einige Aufschlüsse über das Verhalten des Isobutylaldehyds unter dem Einflusse des Chlors gewonnen worden waren, wurden 500 Grm. der Butylverbindung in einer Kältemischung durch einen langsamen Chlorstrom bis zur Verdoppelung ihres Gewichtes chlorirt, noch in der Kältemischung stehend, bis zur Neutralisation, mit Wasser und Marmor behandelt und die wässrige Schicht alsdann von der obenauf schwimmenden öligen Flüssigkeit getrennt. Bei der Destillation spaltete sich diese wässrige Flüssigkeit in eine rückständige Lösung von Chlorcalcium und ein wieder aus zwei Schichten gebildetes Destillat, von denen die untere sich als eine Mischung von Isobutylaldehyd mit der entstandenen Chlorverbindung erwies, während die obere Schicht aus einer Lösung dieser beiden Körper in Wasser bestand. Nachdem letztere entfernt worden war, wurde die untere Schicht mit Chlorcalcium entwässert und fractionirt. Sobald der unveränderte Isobutylaldehyd übergegangen war, zeigte sich bei 120° ein constanter Siedepunkt.

Der bei dieser Temperatur siedende Körper ist eine farblos-durchsichtige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von stechendem Geruch, deren Dämpfe die Schleimhaut heftig angreifen und namentlich die Augen bis zur Entzündung reizen. Diese Dämpfe sind brennbar; ihre Flamme zeigt die den Chlorverbindungen eigenthümliche, grüne Umsäumung.

Zahlreiche Versuche, welche ich mit dieser Verbindung angestellt habe, führen zu dem unerwarteten Ergebniss, dass man es hier nicht mehr mit einem Substitutionsproducte des Isobutylaldehyds, sondern mit einem der Dreikohlenstoffreihe angehörigen Chlorsubstitute zu thun hat. Nach meinen mit Präparaten verschiedner Darstellung ausgeführten Analysen ist dem hier vorliegenden Körper in der Formel

$$C_3 H_5 ClO$$

ein Ausdruck gegeben, wie aus folgender Zusammenstellung erhellt:

Theorie.			Versuch.				
			Flüssigkeit destillirend bei				
			121.5	121	120.5	120	120
C_3	36	38.92	39.02	39.49	39.38	38.26	38.24
H_5	5	5.40	6.00	5.47	5.49	5.51	6.01
Cl	35.5	38.38	—	—	38.42	—	38.53
O	16	17.30	—	—	—	—	—
	92.5	100.00					

Die aufgestellte Formel findet in der Gasvolumgewichtsbestimmung,

welche nach dem Hofmann'schen Verfahren ausgeführt wurde, eine unzweideutige Bestätigung.

	Theorie	Versuch
Gasvolumgewicht	46.25	46.63

Bei der Einwirkung des Chlors auf den Isobutylaldehyd wird also eine Methylgruppe abgespalten. Es ist kaum zu bezweifeln, dass dieselbe in der Form von Chlormethyl austritt. Dies ist indessen bis jetzt nicht durch Versuche dargethan, da man während der Behandlung des Aldehyds mit Chlor auf eine solche tiefer greifende Zersetzung nicht vorbereitet war, mithin auch keine Vorkehrungen zur Constatirung des Chlormethyls getroffen hatte.

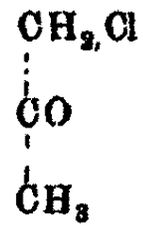
Was ist die Constitution der unter dem Einflusse des Chlors aus dem Isobutylaldehyd entstandenen Verbindung?

Von den zahlreichen, im Sinne unserer gegenwärtigen Auffassungen denkbaren Körpern, deren Molecul durch die Formel

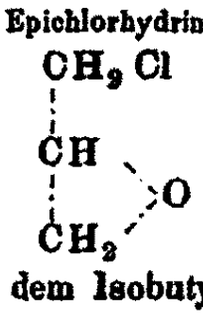
$$C_3 H_5 ClO$$

dargestellt wird, sind bis jetzt nur zwei bekannt, nämlich 1) das Monochloraceton, ursprünglich von Hrn. Riche durch die Einwirkung des galvanischen Stroms auf eine Mischung von Aceton und Salzsäure dargestellt, später von Verschiedenen, zumal den HH. Gluts und Fischer sowie Hrn. C. Bischoff, durch directe Chlorirung des Acetons und endlich von Hrn. Henry als Spaltungsproduct des zweifach chlorwasserstoffsauren Glycids mittelst Schwefelsäure erhalten, und 2) das Epichlorhydrin, auch salzsaures Glycid genannt, welches zuerst von Berthelot als Nebenproduct bei der Darstellung des Chlorwasserstoffsäureäthers des Glycerins beobachtet und später von Reboul in grösserer Menge durch Behandlung von Dichlorhydrin mit Kalilauge erhalten worden ist. Beide Verbindungen, sowohl das Monochloraceton als auch das Epichlorhydrin, zeigen denselben Siedepunkt (120°), welchen auch die aus dem Isobutylaldehyd gewonnene Flüssigkeit besitzt, und auch in den übrigen physikalischen Eigenschaften beobachtet man keine auffallenden Verschiedenheiten. Wenn man für die genannten Körper die Structurformeln:

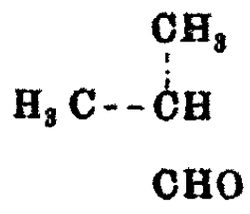
Monochloraceton



Epichlorhydrin



annimmt, so erkennt man dass sie aus dem Isobutylaldehyd



nur durch eine gewaltsame Umordnung der Atome im Molecul entstehen können, während andrerseits der Umbildung der Butylverbindung in eins der Monochlorderivate des Propylaldehyds

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CHO \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CHO \end{array}$$

keinerlei Schwierigkeit im Wege steht. Es verdient bemerkt zu werden, dass der von mir aus dem Isobutylaldehyd erhaltene Körper in der That in auffallendem Grade einige der Aldehydcharaktere zeigt. So werden Silbersalze unter Bildung eines Metallspiegels reducirt, so entsteht bei der Einwirkung von Natriumhydrosulfit eine schön krystallisirte Doppelverbindung $C_3H_5ClO, NaHSO_3$.

	Theorie.	Versuch. I	Versuch. II
Natrium	11.70	12.24	12.42

Da ja aber die Acetone ebenfalls derartige Verbindungen mit Hydrometallsulfiten bilden, so würde man erst berechtigt sein, eine der angeführten Structurformeln für die Chlorverbindung zu adoptiren, wenn es gelänge, sie durch Oxydation in eine der Chlorpropionsäuren zu verwandeln.

Man sieht, um einen tieferen Einblick in die Natur dieser Verbindung zu erlangen, bedarf es eines eingehenden Studiums ihrer Metamorphosen. Bis jetzt sind nur wenige Beobachtungen in dieser Richtung gemacht worden. Bemerken will ich jedoch, dass das chlorirte Product durch Natronlauge intensiv, aber nur vorübergehend, carmoisinroth gefärbt wird. Alkalicarbonate bewirken die Färbung nicht, scheinen aber im Uebrigen, zumal bei 100°, in ähnlicher Weise zu wirken wie die ätzenden Alkalien. Auch das Ammoniak, besonders in alkoholischer Lösung, greift die Chlorverbindung leicht an; und ähnlich wirken die Sulfide, Sulfhydrate, die Cyanide und Sulfocyanide der Alkalimetalle beim Kochen auf den Körper ein.

Noch sei es mir schliesslich gestattet, einer bemerkenswerthen Umbildung der Chlorverbindung zu gedenken, welche ich bereits etwas näher untersucht habe, ohne dass ich mir schmeicheln will, eine vollkommen klare Einsicht in das Wesen derselben erlangt zu haben.

Einwirkung der Salpetersäure auf die Chlorverbindung. Die beiden Substanzen können in der Kälte Tage lang mit einander in Berührung bleiben, ohne dass sich irgend welche Einwirkung kund giebt. Wird aber eine Mischung von 1 Theil der Chlorverbindung mit 4 Theilen concentrirter Salpetersäure auf 100° erhitzt, so erfolgt alsbald eine sehr heftige Reaction. Eine ähnliche Erscheinung beobachtet man, wenn man die Salpetersäure mit Wasser verdünnt oder durch Zusatz

von rauchender Säure noch weiter verstärkt. Nach dem Verlauf der Reaction besitzt die grüngelb gewordene, saure Flüssigkeit einen intensiven, an den des Chlorpikrins erinnernden Geruch. Wird sie mit viel Wasser verdünnt und mit Aether geschüttelt, so nimmt der letztere ein Reactionsproduct auf, welches nach dem Verdampfen des Aethers in Gestalt einer schön krystallisirten Substanz zurückbleibt. Diese Substanz lässt sich sowohl aus Wasser, als auch aus Alkohol umkrystallisiren. So erhalten zeigt sie die folgenden Eigenschaften. Sie bildet weisse Prismen oder Täfelchen, welche bei 110° ohne Veränderung schmelzen, und bei höherer Temperatur unter theilweiser Zersetzung sublimiren; sie lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösung in den beiden letztgenannten Flüssigkeiten ist neutral; die wässerige Lösung reagirt schwach sauer; allein diese saure Reaction scheint von einer beginnenden Zersetzung herzurühren, sie vermehrt sich schon in der Kälte, sehr rasch beim Erhitzen auf 100°; die Flüssigkeit enthält alsdann reichliche Mengen von Salzsäure. Lässt man eine mässige Quantität Wasser in zugeschmolzener Röhre bei 100° auf die Krystalle einwirken, so zeigen sie sich nach dem Oeffnen der Röhre völlig verändert; es ist ein neuer, sehr schön krystallisirter Körper entstanden, welcher erst bei 171° schmilzt und dessen Natur zu erforschen bleibt.

Ich gebe für heute nichts andres mehr als die Analyse des durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die Chlorverbindung gebildeten Products. Sie führt zu der einfachen Formel

$$C_3 H_4 Cl NO_2,$$

welcher folgende Werthe entsprechen:

Theorie.			Versuch.				
			Krystalle aus				
			Wasser				Alkohol
C_3	36	29.63	30.20	29.66	30.11	30.47	29.53
H_4	4	3.29	4.28	2.94	3.53	3.45	3.68
Cl	35.5	29.21	—	—	28.52	28.74	28.86
N	14	11.52	—	—	—	—	11.75
O_2	32	26.55	—	—	—	—	—
	121.5	100.00					

Im Augenblicke unternehme ich es nicht, diesen Ausdruck zu interpretiren; ein Jeder denkt beim Anblick desselben an eine Nitrosoverbindung, allein sichere Anhaltspunkte für die richtige Auffassung dieses anziehenden Körpers werden sich erst gewinnen lassen, wenn die Construction der chlorirten Muttersubstanz festgestellt sein wird, während andrerseits eine eingehende Erforschung des stickstoff-

haltigen Körpers wichtige Aufschlüsse über das Chlorsubstitut verspricht. Ich habe die Absicht, im Sommersemester diese Studien wieder aufzunehmen und hoffe, der Gesellschaft bald des Näheren über die beiden Körper mittheilen zu können.

---

101. Eugen Sell: Zur Kenntniss der Senföle.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CXXXVI.)

In der Hoffnung, gechlortes Senföl und andere damit zusammenhängende Verbindungen zu erhalten, liess ich trockenes Chlor auf Aethylsenföl einwirken. Die Reaction zwischen beiden Körpern ist, besonders wenn man das Aethylsenföl im unverdünnten Zustande anwendet, sehr heftig und schwer zu mässigen, als Endproducte treten Chlorschwefel und andere, aus der weitest gehenden Zersetzung herrührende Verbindungen auf.

Verdünnt man das Aethylsenföl mit etwa dem gleichen Volum wasserfreien Aethers und leitet dann durch das abgekühlte Gemisch einen Strom trocknen Chlors, so tritt unter nur sehr geringer Chlorwasserstoffentwickelung Erwärmung ein, die Flüssigkeit färbt sich gelb und erstarrt sehr bald zu einem dicken, gelblichen Brei, der sich unter der Luftpumpe nach 1—2 Tagen in ein gelblich-weisses Pulver verwandelt. Dieses, ein nur wenig beständiger Körper, lässt sich als solches nicht leicht zur Analyse reinigen; auch haben mir die analytischen Versuche bis jetzt keine befriedigenden Resultate gegeben.

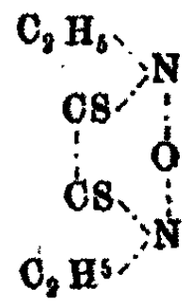
Uebergiesst man aber das Pulver mit Natriumhydrat, so verwandelt es sich, unter Ausscheidung von wenig Schwefel, in ein braunes schweres Oel, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Zur Entfernung noch anhängenden Senföls presst man die Krystalle sorgfältig zwischen Fliesspapier und löst sie, behufs weiterer Reinigung, in Alkohol. Lässt man eine solche concentrirte Lösung stehen, so scheiden sich nach Verlauf eines Tages prachtvolle centimeterlange Krystalle, sechsseitige Tafeln und Säulen ab, die für die Analyse hinlänglich rein sind.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Schwefels führten zu der Formel

$$C_6 H_{10} S_2 N_2 O = (C_2 H_5 . CSN)_2 O$$

	Theorie.		Versuch. I.	II.	III.
C_6	72	37.89	38.14	38.21	—
H_{10}	10	5.26	5.58	5.44	—
S_2	64	33.68	—	—	34.02
N_2	28	14.73	—	—	—
O	16	8.44	—	—	—
	190	100.00.			

Die neue Substanz erscheint hiernach als eine Verbindung von 2 Mol. Senföl mit 1 At. Sauerstoff, deren Structur vielleicht in folgendem Ausdruck gegeben ist



Die farblosen Krystalle schmelzen bei 42°, sind in Wasser fast unlöslich; löslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, und werden von conc. Salpetersäure unter Entwickelung rother Dämpfe oxydirt; mit Platinchlorid geben sie eine unkrystallinische, rothe Verbindung.

Behandelt man die Krystalle mit Ammoniumsulfid so scheidet sich augenblicklich Schwefel ab. Das Filtrat liefert beim Eindampfen schöne Krystalle, eine Analyse desselben war wegen zu geringer Menge bis jetzt nicht möglich, doch habe ich mich durch Bestimmung des bei etwa 60° liegenden Schmelzpunktes überzeugt, dass dieser Körper nicht, wie man hätte erwarten können, Aethylharnstoff ist.

Der Schluss des Semesters veranlasst mich zu der vorliegenden Notiz; weitere, das Gesagte ergänzende Mittheilungen behalte ich mir vor. Durch Vorversuche habe ich mich bereits überzeugt, dass auch Brom und Jod auf Aethylsenföl einwirken. Im Anschluss an die beschriebenen Versuche gedenke ich auch die Einwirkung der Haloïde auf die Senföle der anderen Reihen in den Kreis meiner Studien zu ziehen.

---

102. Rud. Biedermann und W. A. Pike: Ueber Kresotinsäure.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium. CXXXVII; vorgetragen von Hrn. Biedermann.)

Als Material zur Darstellung der Kresotinsäure diente uns ein aus der Fabrik des Hrn. Grace Calvert in Manchester bezogenes Kresol aus Steinkohlentheer.

Es war uns nicht möglich, durch noch so lange fortgesetzte Rectification aus diesem Kresol ein Product von constantem Siedepunkt zu erhalten. Wir betrachteten, den Angaben der meisten Autoren folgend, das bei 203° aufgefangene Destillat als reines Kresol. Dies gab bei der Analyse auch die geforderten Zahlen [1]); aber bei wieder-

[1]) A. v. Rad (Zeitsch. Chem. 1869, 715) fand, dass die bei 198° siedende Fraction, dagegen nicht die von S. P. 208° die Zusammensetzung des Kresols hatte.

holter Destillation schwankte der Siedepunkt wieder, mochten wir, um eine Oxydation zu vermeiden, in einer Kohlensäure-Atmosphäre destilliren, oder nicht. Das Vorhandensein mehrerer isomerer Kresole mag darauf von Einfluss sein.

Wir haben die Kresotinsäure nach der von Kolbe angegebenen synthetischen Methode dargestellt durch Auflösen von Natrium in Kresol bei gleichzeitigem Einleiten eines Kohlensäurestromes. Sobald die Masse so dick geworden war, dass das Natrium sich nicht mehr auflöste, wurde das Ganze mit Wasser übergossen. Das entstandene kresotinsaure Natrium war merkwürdiger Weise nur zum geringsten Theil in dem Wasser gelöst; der weitaus grösste Theil der Säure befand sich in dem überschüssigen Kresol und Kresolnatron. Wir gewannen sie hieraus, indem wir die Masse mit einer ganz concentrirten Lösung von Ammoniumcarbonat, in der das Kresol unlöslich ist, wiederholt schüttelten, und dann aus der wässrigen Lösung die Säure mit Salzsäure fällten. Durch öfteres Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde sie vollständig rein erhalten. Es war stets nur ein verhältnissmässig kleiner Theil des Kresols in Säure umgewandelt; wie es scheint, ist eines der isomeren Kresole leichter der Synthese fähig, als die andern vermuthlich vorhandenen.

Nach sorgfältiger Reinigung zeigte unsere Säure den Schmelzpunkt 174°. Kolbe giebt 153° an. Engelhardt und Latschinoff[1]) fanden den Schmelzpunkt der Kresotinsäure, die sie aus Kresol erhalten hatten, welches aus Thymol mittelst Phosphorsäureanhydrids und durch Schmelzen mit Kalihydrat dargestellt war, und die sie γ-Kresotinsäure nennen, bei 168—173°, während die Schmelzpunkte ihrer α- und β-Kresotinsäuren (aus α- und β-toluolschwefelsaurem Kali durch Schmelzen mit Kalihydrat dargestellt) weit niedriger liegen.

Die Kresotinsäure krystallisirt aus heissem Wasser in sehr schönen glänzenden Nadeln, die ganz das Aussehen der Salicylsäure zeigen; sie wird durch Eisenchlorid tief violett gefärbt. Die Analyse der freien Säure, sowie des Silbersalzes gab die erwarteten Zahlen.

Das Calcium- und Baryumsalz sind im Wasser sehr lösliche, schlecht krystallisirende Salze, die kein Krystallwasser enthalten.

Das Silbersalz, welches ein weisses in heissem Wasser lösliches Pulver bildet, verwandten wir zur Darstellung des Kresotinsäure-Methyläthers

$$C_9H_{10}O_3 = C_6H_3 \begin{cases} OH \\ CH_3 \\ COOCH_3 \end{cases}$$

indem wir es im zugeschmolzenen Rohr mit Jodmethyl zersetzten.

[1]) Zeitschr. Chem. 1869. S. 628.

Dieser dem Gaultheriaöl homologe Aether siedet bei 236°—237°. Er zeigt einen dem Gaultheriaöl ganz ähnlichen Geruch.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

	Theorie.	Versuch.
C_9	65.06	65.20
H_{10}	6.04	6.27
O_3	28.90	—
	100.00.	

Mit Alkali versetzt, entsteht bei mässiger Temperatur zunächst eine compacte weisse Masse von methylkresotinsaurem Kalium, das sich bei weiterem Erwärmen in Methylalkohol und Kresotinsäure zerlegt, ganz analog der Reaction, wie sie auch das Gaultheriaöl zeigt. Durch Einwirkung von Ammoniak auf den Aether entsteht Methylalkohol und Kresotinamid, eine feste, schwer lösliche Masse, die wir nicht näher untersucht haben.

Wir versuchten noch den Kresotinsäure-Aldehyd, das Homologon der salicyligen Säure durch Destillation des kresotinsauren Kalks mit ameisensaurem Kalk darzustellen, erhielten aber nur Kresol in nachweisbarer Menge und nicht weiter untersuchbare Zersetzungsproducte. Mit Natriumbisulfit wurde daraus keine krystallisirende Verbindung erhalten.

---

103. Rud. Biedermann: Ueber einige Kresolderivate.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium. CXXXVIII; vorgetragen vom Verf.)

Diejenigen Chemiker, welche Chlor auf Kresol haben wirken lassen, geben an — ich mache z. B. Fairlie und A. v. Rad[1]) namhaft — braune theerartige Massen erhalten zu haben, aus denen kein Chlorsubstitutionsproduct zu isoliren war. Trotzdem unternahm ich, in Rücksicht darauf, dass aus dem Phenol gut krystallisirende Chlorsubstitutionsproducte zu erhalten sind, einen dahin zielenden Versuch, und in der Hoffnung, das Chlor in die Methylseitenkette einzuführen, liess ich dasselbe in der Hitze auf dampfförmiges Kresol einwirken, so lange, bis das Gefäss ungefähr die berechnete Gewichtszunahme zeigte. Unter reichlicher Salzsäureentwickelung war die Flüssigkeit dunkelbraun geworden. Die gelöste Salzsäure wurde durch einen Kohlensäurestrom entfernt, und die Flüssigkeit dann einer systematischen Destillation unterworfen. Bei der ganzen Operation muss mit der grössten Sorgfalt die Feuchtigkeit entfernt gehalten werden, da sonst bei der Destillation unfehlbar rasch Theerbildung und Verkohlung eintritt. Bei etwa 250° trat regelmässig Verkohlung ein.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. CLI. 168.

Die Fraction von 235—245° setzte, in eine Kältemischung gebracht, lange Krystallnadeln ab. Diese sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, aus welchen Lösungsmitteln sie aber nicht besonders schön krystallisiren. Das geeeignetste Lösungsmittel ist Petroleumäther, woraus der Körper in sehr schönen seidegläuzenden Nadeln erhalten wird.

Die Analyse zeigte, dass der Körper Monochlorkresol ist:

	Theorie.	Versuch.			
C_7	58.94	60.59	59.06	—	—
H_7	4.91	5.62	5.09	—	—
Cl	24.91	—	—	25.02	24.904
O	—	—	—	—	—
	100.00.				

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 56°, und er siedet unzersetzt bei etwa 240°.

Trotz seines erfreulichen Aeussern ist er nur wenig reaktionsfähig. Ich habe ihn mit Ammoniak, mit Anilin, mit Cyankalium, mit Cyansilber behandelt, aber nur Producte erhalten, die nicht sehr zur Untersuchung einluden. Ich habe ihn ferner mit alkoholischem Kali gekocht, in zugeschmolzener Röhre erhitzt und mit Kalihydrat geschmolzen, in der Hoffnung, Orcin oder ein Isomeres zu erhalten, hatte aber nicht bessern Erfolg. Diese Unfähigkeit, sich glatt umzusetzen, berechtigt wohl zu der Annahme, dass das Cl Atom nicht in der Seitenkette, sodern im Benzolkern sich befindet.

Um zum Orcin zu gelangen, stellte ich noch die Kresolsulfosäure dar. Ich folgte dabei den Angaben von Duclos[1]) und erwärmte Kresol und conc. Schwefelsäure längere Zeit auf 60°. Ich setzte das Erwärmen so lange fort, bis eine Probe, verdünnt und mit Bariumcarbonat neutralisirt, keinen Kresolgeruch mehr zeigte. Es wurden namentlich das Barium- und Calciumsalz dargestellt. Beide sind sehr lösliche, schlecht krystallisirende Salze, die sich leicht zersetzen und dann schwer lösliche basische Salze bilden. Das Kaliumsalz krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, die 2 Mol. Wasser enthalten. Die Salze scheinen in ihren Eigenschaften mit den entsprechenden Salzen der γ-Kresolsulfosäure, die Engelhardt und Latschinoff dargestellt haben[2]), übereinzustimmen.

Das Kalisalz wurde mit Kalihydrat geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgezogen. Der ätherische Extract wurde durch wiederholtes Behandeln mit Aether, Lösen in Alkali und Wiederfällen gereinigt. Es

[1]) Ann. Chem. Pharm. CIX. 185.
[2]) Zeitsch. Chem. 1869. 619.

gelang mir nur, darin die Gegenwart von Protocatechusäure nachzuweisen, die durch Bestimmung des Schmelzpunkts 198°, sowie durch die grüne Eisenreaction identificirt wurde. Die Methylseitenkette ist also beim Schmelzen zu Carboxyl oxydirt worden. Es ist dies dasselbe Resultat, zu dem Barth [1]) bei der gleichen Operation gelangt ist, die er mit Kresolschwefelsäure aus Kresol, welches aus Toluolschwefelsäure erhalten war, angestellt hat.

Ich versuchte nun noch des Orcins vermittelst des Kresoljodids habhaft zu werden. Der Methode Körner's zur Darstellung des Orthojodphenols folgend, löste ich berechnete Mengen Jodsäure und Jod in verdünntem Alkali und fügte die berechnete Menge Kresol hinzu, so dass folgende Reaction stattfinden konnte:

$$5C_7H_7O + 2I_2 + HIO_3 = 5C_7H_6IO + 3H_2O.$$

Nach kurzem Erwärmen wurde mit Salzsäure ein Oel gefällt, das mit Wasser gewaschen und öfter in Kali gelöst und wieder mit Säure gefällt wurde. Es gelang nicht, durch Abkühlung ein krystallisirtes Product zu erhalten, und bei der Destillation zersetzte sich der Körper schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur unter reichlicher Ausgabe von Joddämpfen. Wurde er mit alkoholischer Kalilösung eingeschlossen, so trat bei etwa 250—300° Zersetzung ein. Nachdem die alkoholische Lösung von reichlich ausgeschiedenem Jodkalium getrennt war, wurde sie eingedampft, wobei eine dunkle amorphe Masse resultirte. Durch wiederholtes Lösen in Kali und Wiederfällen, sowie durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln wurde eine Masse von gelbrother Farbe erhalten, die aber ganz amorph ist. Mit Ammoniak übergossen, färbte sie sich in der That schön roth, wie das Orcin; auch in den fixen Alkalien löst sie sich mit dunkelrother Farbe. Sonst stimmen ihre Eigenschaften aber mit denen des Orcins nicht überein, besonders bleibt die violette Eisenchlorid-Reaction aus. Der Körper wird bei 50° weich, wobei er sich dunkler färbt, und ist zwischen 100° und 110° vollständig geschmolzen. Bei stärkerm Erhitzen verkohlt er. Er enthält kein Jod mehr. Obgleich der Körper nicht krystallisirt zu erhalten war, so lud doch sein homogenes Aussehen zu einer Analyse ein. Die Zahlen, welche mir zwei Verbrennungen geliefert haben, stimmen allerdings nicht mit der Orcinformel, wohl aber annähernd mit einem Körper von der Constitution

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

[1]) Ann. Chem. Pharm. CLIV. 364.

Der Körper liefert ein Nitroproduct, dessen weitere Untersuchung, mit der ich zunächst beschäftigt bin, vielleicht Aufklärung über seine Natur verschaffen wird.

---

104. Julius Strakosch: Ueber einige neue Glieder der Stilbengruppe.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CXXXIX; vorgetr. v. Verf.)

In der Hoffnung, einen Azo- oder Azoxybenzylalkohol zu erhalten, habe ich den Versuch gemacht, durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Nitrobenzylchlorid gleichzeitig mit der Reduction der Nitrogruppe die Substitution des Chlors durch Hydroxyl zu bewirken. Nahe lag auch die Möglichkeit, mochte nun die Gruppe NO_2 intact bleiben oder nicht, des Verlaufs der Reaction in ähnlicher Weise, wie dies für das Benzylchlorid bekannt ist, welches ja durch alkoholische Kalilauge in Benzyläthyläther umgewandelt wird.

Keine der in s Auge gefassten Möglichkeiten jedoch verwirklichte sich bei der Ausführung des Versuches. Vielmehr wirkte die alkoholische Kalilauge, ohne dass der darin enthaltene Alkohol an der Reaction mit theilnahm, einfach so auf das Nitrobenzylchlorid, wie wir das Kaliumhydrat so viele Chloranhydride und Jodanhydride der Fettreihe angreifen sehen. Es wurde Salzsäure abgespalten und zwei so entstandene zweiwerthige Reste lagerten sich mit Hülfe der freiwerdenden Affinitäten aneinander, kurz, es wurde Dinitrostilben gebildet, wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist.

$$\begin{array}{ccccccccc} C_6H_4NO_2 \cdots CH_2Cl & + & KOH & = & C_6H_4NO_2 \cdots CH & + & KCl & + & H_2O \\ & & & & \| & & & & \\ C_6H_4NO_2 \cdots CH_2Cl & & KOH & & C_6H_4NO_2 \cdots CH & & KCl & & H_2O \end{array}$$

Parenthetisch mag hier bemerkt werden, dass Laurent versucht hat, das in dieser Reaction entstandene Dinitrostilben durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Stilben darzustellen; er erhielt gelbe harzartige Körper, die ein Gemisch von Mono- und Dinitrostilben waren. Das Mononitrostilben gab annähernd die mit der Formel stimmenden analytischen Zahlen, das Dinitrostilben konnte jedoch nicht isolirt werden.

Dinitrostilben krystallisirt in glänzenden gelben grünschimmernden Nadeln, löst sich sehr wenig in Alkohol, fast gar nicht in Aether und Benzol, in erheblicherer Menge nur in Nitrobenzol. Auch heisser Eisessig löst es in nicht unbeträchtlicher Quantität, um beim Erkalten den grössten Theil in warzig gruppirten Krystallen wieder auszusetzen. Dinitrostilben sublimirt in gelben Blättern und schmilzt

bei einer Temperatur, die höher als 280° liegt, abgekühlt erstarrt es zu einer krystallinischen Masse. Es liefert mit Salpetersäure behandelt gelbe harzartige Körper.

Um das Dinitrostilben mit Benutzung der angeführten Reaction darzustellen, verfährt man zweckmässig in folgender Weise:

Nitrobenzylchlorid wird in warmem Alkohol gelöst und die Lösung mit einem Ueberschuss von wässriger Kalilauge vermischt. Die sich sofort abscheidenden schwefelgelben Flocken werden abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen und aus Nitrobenzol umkrystallisirt. Auf diesem Wege gewinnt man den Körper vollständig rein, wie die folgenden analytischen Resultate ergeben.

	Theorie.		Versuch.		
			I.	II.	III.
C_{14}	168	62.22	61.93	62.23	—
H_{10}	10	3.704	3.83	3.97	—
N_2	28	10.376	—	—	10.43
O_4	64	23.70	—	—	—
	270	100,000			

Das so gewonnene Dinitrostilben bot naturgemäss das geeignete Material zur Darstellung der bisher nicht bekannten Azo- und Amidoderivate des Stilbens.

Zuerst wurde der Versuch gemacht, durch Kochen des Dinitrostilbens mit alkoholischer Kalilauge die Reduction desselben zu einem Azokörper zu bewirken. Die anfängliche Farbe des Dinitrostilbens ging hierbei in Braun über und als Reactionsproduct wurde eine braune amorphe Masse erhalten, deren weitere Untersuchung ihrer Unlöslichkeit in allen versuchten Lösungsmitteln wegen unterblieb. Ein grosser Theil des angewendeten Dinitrostilbens blieb hierbei unverändert und konnte dem braunen Körper durch Nitrobenzol entzogen werden.

Bessere Resultate gewährte der Versuch der Reduction des Dinitrostilbens zu Amidoderivaten und zwar gelang es, die beiden durch die Theorie hier angedeuteten Körper, das Amidonitrostilben und das Diamidostilben durch Einhaltung der geeigneten Bedingungen willkürlich zu erzeugen.

Da sich die Anwendung von Zinn und Salzsäure als nicht vortheilhaft erwies, so wurde zur Darstellung des ersten Reductionsproduktes, des Amidonitrostilbens

$$\begin{array}{c} C_6H_4(NO_2)CH \\ \vdots\!\!\vdots \\ C_6H_4(NH_2)CH \end{array}$$

das Dinitrostilben mit alkoholischem Schwefelammonium kurze Zeit in einem offenen Gefässe erhitzt, bis die Flüssigkeit eine dunkel-

rothe Farbe angenommen hatte. Nachdem der Alkohol abdestillirt worden war, wurde der Destillationsrückstand durch starke Salzsäure extrahirt, welche Schwefel und unverändertes Dinitrostilben ungelöst liess, das Filtrat mit Natronlauge gefällt und der entstandene rothe Niederschlag mit verdünnter Salzsäure gewaschen. Letzteres Verfahren wird dadurch nothwendig gemacht, dass sich häufig gleichzeitig mit dem ersten Reductionsprodukt Spuren von Diamidostilben bilden, welches durch verdünnte Salzsäure leicht gelöst wird. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren des Körpers aus Nitrobenzol wurde derselbe, wie sich aus folgenden analytischen Daten ergiebt, vollständig rein erhalten.

	Theorie.		Versuch. I.	Versuch. II.
C_{14}	168	70.00	69.88	69.79
H_{12}	12	5.00	5.35	5.26
N_2	28	11.67	—	—
O_2	32	13.33	—	—
	240	100.00		

Das Nitroamidostilben krystallisirt aus heissem Nitrobenzol in purpurrothen Krystallblättchen, welche sich nur in dem angeführten Lösungsmittel leicht, sehr schwer dagegen in Alkohol, Aether und Benzol, gar nicht in Wasser löslich zeigen. Der Schmelzpunkt liegt bei 229—230°. Bei höherer Temperatur sublimirt der Körper in rothen Blättchen. Die basischen Eigenschaften sind, wie wohl nicht anders zu erwarten war, sehr wenig ausgeprägt. Heisse Salzsäure löst zwar das Nitroamidostilben auf, unter Bildung eines beim Erkalten in seidegläuzenden gelblichen Nadeln auskrystallisirenden Salzes, letzteres zersetzt sich jedoch schon beim Erwärmen oder bei Berührung mit Wasser in die Base und Salzsäure, ein Uebergang, welcher sich sofort durch den Wechsel der gelben Farbe des Salzes in die rothe der Base zu erkennen giebt. Aus Alkohol, welchem etwas Salzsäure zugesetzt worden ist, krystallisirt das Salz unverändert. Die Darstellung eines Platinsalzes konnte nicht bewerkstelligt werden. Behufs der Analyse wurde das salzsaure Salz seiner Leichtzersetzbarkeit wegen im Vacuum getrocknet; die Analyse der so vorbereiteten Substanz führte zu der Formel

$$C_{14}H_{12}N_2O_2 . HCl$$

	Theorie.	Versuch.
Chlor	12.83	12.58

Führt man die Digestion des Dinitrostilbens mit alkoholischem Schwefelammonium statt in offenen Gefässen im zugeschmolzenen Rohr bei 100° aus, so bleibt die Reduction nicht bei dem eben besprochenen intermediären Producte stehen, sondern es vollzieht sich sogleich die Bildung des Diamidostilbens

$$C_6H_4(NH_2)\overset{\shortparallel}{C}H$$
$$C_6H_4(NH_2)\overset{\shortparallel}{C}H$$

Eine halbstündige Digestion reicht hin, die Reaction zu beendigen. Man gewinnt die Base aus dem Röhreninhalt nach dem Abdestilliren des Alkohols durch Ausziehen des Rückstands mit Salzsäure, Fällen mit Alkali und Umkrystallisiren des Präcipitats aus verdünntem heissen Alkohol. So dargestellt bildet die Base glänzende Blättchen, welche sich an der Luft leicht bräunen, schwer löslich in Benzol, Aether und Wasser sind, von Alkohol dagegen leicht aufgenommen werden. Auf die Schmelztemperatur 170° erhitzt, bräunt sich die Base stark und sublimirt bei höherer Temperatur in weissen Blättchen unter theilweiser Zersetzung. Die eben gegebene Zusammensetzung der Base wurde durch die Analyse des salzsauren Salzes derselben ermittelt. Dasselbe krystallisirt in grossen weissen Blättchen, welche sich leicht in Wasser und heisser Salzsäure, schwer dagegen in Alkohol lösen. Bei seiner Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Theorie.		Versuch.		
			I.	II.	III.
C_{14}	168	59.37	59.52	59.18	—
N_{16}	16	5.65	5.86	5.91	—
N_2	28	9.89	—	—	—
Cl_2	71	25.09	—	—	24.82
	283	100.00			

der Formel

$$C_6H_4(NH_2)\overset{\shortparallel}{C}H.HCl$$
$$C_6H_4(NH_2)\overset{\shortparallel}{C}H.HCl$$

entsprechend.

Ausser dem Chlorhydrat wurden noch einige Salze dargestellt, aber nicht analysirt.

Das Sulfat zeigt nadelförmige Krystalle, welche in Wasser und verdünnter Schwefelsäure leicht löslich sind.

Das Nitrat krystallisirt in gelben körnigen Krystallen, welche sich in Wasser und Alkohol leicht lösen.

Auch ein Platindoppelsalz von dunkelrother Farbe wurde, obwohl nicht krystallisirt, erhalten. Es löst sich nicht in Wasser, leichter dagegen in heissem Alkohol.

Die Base Diamidostilben ist dem Aethenyldiphenyldiamin isomer.

Weiter beabsichtige ich nun, vom Dinitrostilben ausgehend, durch Behandlung desselben mit Jodwasserstoff ein Dinitrodibenzyl oder, da es wohl wahrscheinlich ist, dass sich hier die Reduction auch auf die Nitrogruppe erstrecken wird, Diamidodibenzyl darzustellen. Auch

denke ich im Anschluss an die beobachtete Wirkungsweise des Kalihydrats auf Nitrochlorbenzyl die Bedingungen aufzusuchen, unter welchen sich das Benzylchlorid unter Anwendung der Kalilauge in Stilben überführen lässt.

---

105. Richard Wanstrat: Beitrag zur Kenntniss der Thioamide.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CXL.)

Die Halogene, das Chlor, Brom und Jod, sowie auch verdünnte Salpetersäure wirken, nach den Versuchen des Hrn. Prof. Hofmann[1]), auf Lösungen von Thiobenzamid in Alkohol in der Weise ein, dass sie zwei benachbarten Moleculen dieses Körpers ein Schwefelatom und vier Wasserstoffatome entziehen. Gleichzeitig lagern sich die freien Molecularfragmente zu einer Verbindung von der Zusammensetzung

$$C_{14} H_{10} N_2 S$$

aneinander.

Durch nascenten Wasserstoff wird dieselbe ihres Schwefels völlig beraubt und es treten dafür vier Wasserstoffatome in das Molecul ein. Das erhaltene Product ist eine Base und wird durch folgende Formel repräsentirt:

$$C_{14} H_{14} N_2.$$

Da höher gegliederte Thioamide noch nicht in dieser Richtung untersucht worden sind, so habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Hofmann dieselben einem genaueren Studium unterworfen. Wegen der Neigung des Chlor's, Brom's und der Salpetersäure, Substitutionsproducte zu liefern, bediente ich mich in der Regel des Jod's.

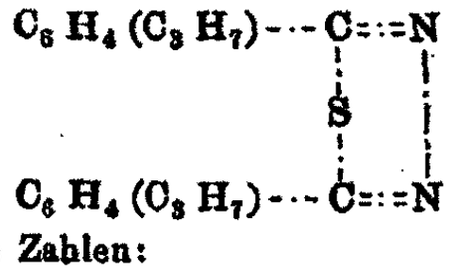
Einwirkung des Jods auf das Thiocuminamid.

Wird eine Lösung von Thiocuminamid in Alkohol mit einer alkoholischen Jodlösung versetzt, so tritt sofort Entfärbung ein, indem gleichzeitig Schwefel ausgeschieden und Jodwasserstoffsäure gebildet wird. Fährt man mit dem Jodzusatz fort, bis Stärkelösung das Vorhandensein von freiem Jod anzeigt und unterwirft die Flüssigkeit darauf der Destillation, so bleibt nach Verflüchtigung des Alkohols ein bräunliches Oel zurück, welches mit ammoniakalischem Wasser gewaschen und von letzterem abgegossen, nach längerem Umrühren mit einem Glasstabe zu einer weissen, amorphen Masse erstarrt. Sie ist durch Schwefel stark verunreinigt, welcher sich, selbst durch häufiges Umkrystallisiren, nicht ganz davon trennen lässt. Nach einem ziemlich umständlichen Reinigungsverfahren erhielt ich die neue Substanz in Form mehrere Linien langer, durchsichtiger, farbloser Pris-

---

[1]) Hofmann, diese Berichte II, 645.

men, als deren Schmelzpunkt 45° beobachtet wurde. Die Analyse beweist, dass sich die Reaction in derselben Richtung wie beim Thiobenzamid vollzogen hat. Der Formel



entsprechen folgende Zahlen:

		Theorie.	Versuch.
C_{30}	240	74.54	74.13
H_{22}	22	6.83	7.37
N_2	28	8.69	—
S	32	9.94	10.50
	322	100.00	

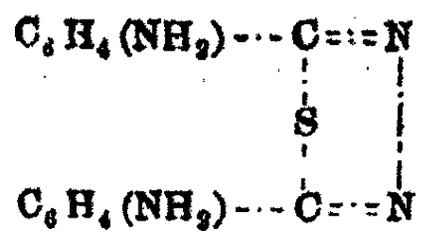
Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich, löst sich dagegen leicht in Aether, Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und concentrirter Schwefelsäure. Aus der Lösung in letzterer wird sie durch Wasser unverändert abgeschieden. Durch längeres Kochen mit concentrirter Kali- oder Natronlauge zerfällt das Molecul dieses Körpers in Schwefel und Cumonitril, welch' letzteres sich unter Aufnahme der Elemente des Wassers in Cuminsäure und Ammoniak umsetzt.

Verdünnte Alkalien und Säuren, sowie Bleioxyd sind auf die erwähnte Substanz ohne Einwirkung.

Einwirkung des Jods auf Amidothiobenzamid.

Es war nicht unwahrscheinlich, dass der Verlauf der Reaction in Folge des Vorhandenseins einer Amidgruppe im Benzolrest des Moleculs ein wesentlich anderer sein würde, und dies durfte beim Amidothiobenzamid um so mehr erwartet werden, als sich dasselbe bekanntlich sehr leicht in seine Componenten, Schwefelwasserstoff und Benzonitril spaltet.

Wird eine alkoholische Lösung dieses Körpers mit einer alkoholischen Jodlösung versetzt, so treten die bereits beim Thiocuminamid beobachteten Erscheinungen, Abscheidung von Schwefel und Bildung von Jodwasserstoffsäure ein. Nach Beendigung der Reaction wurde die Flüssigkeit der Destillation unterworfen und nach dem Verdampfen derselben ein bräunlicher, harzartiger Rückstand gewonnen, dem durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser ein Körper entzogen wurde, welcher sich in feinen, weissen Nadeln aus den heissen Filtraten absetzte. Dieselben wurden nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser der Analyse unterworfen. Die erhaltenen Zahlen rechtfertigen die Formel:



	Theorie.		Versuch. I.	II.	III.
C_{14}	168	62.68	62.68	62.71	—
H_{12}	12	4.47	5.00	5.20	—
N_4	56	20.86	—	—	—
S	32	11.99	—	—	11.48.
	268	100.00			

Die neue Verbindung besitzt deutlich basische Eigenschaften. Sie giebt ein krystallinisches schwefelsaures und salzsaures Salz, ebenso ein schwach gelblich gefärbtes, voluminöses Platinsalz, dessen Analyse zeigt, dass sich die Salzbildung unter Anlagerung zweier Molecule Säure vollzieht.

	Theorie.	Versuch.
Platin	29.01	28.90

Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt zwischen 128° und 129° Sie ist in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol löslich.

Das Auftreten grosser Mengen harzartiger Producte, welche stets bei Darstellung dieser Base beobachtet wurden, beweist, dass neben obiger Zersetzung Nebenreactionen verlaufen, eine Erscheinung, welche wohl in der geringen Stabilität der Muttersubstanz ihre Ursache finden möchte.

Ich will nicht unerwähnt lassen, dass ich auch das Thiocinnamid in der Hoffnung, ähnliche Körper zu erhalten, mit Jod behandelt habe, allein es ist mir bis jetzt nicht gelungen, die dabei auftretenden Erscheinungen aufzuklären.

Einwirkung von nascentem Wasserstoff auf das durch Jod gebildete Umsetzungsproduct des Thiocuminamids.

Der oben erwähnte Körper wurde in Alkohol gelöst, mit Zink und Salzsäure in einem Kolben mit aufrechtstehendem Kühler erhitzt, bis die Entwicklung von Schwefelwasserstoff beendet war. Dies erforderte etwa eine Woche. Als nun die Flüssigkeit in Kalilauge geschüttet, das alkalische Gemenge mit Aether extrahirt und der ätherische Auszug der Destillation unterworfen wurde, blieb ein bräunlicher, harzartiger Rückstand zurück, welcher von kleinen Krystallen durchsetzt war. Durch Auskochen mit Wasser gingen letztere in Lösung und setzten sich in quadratischen Blättchen an den Gefässwänden an.

Auf einem Filtrum gesammelt, wurde ein Theil derselben in Alkohol gelöst, mit Salzsäure und Platinchlorid versetzt, ohne jedoch ein Platinsalz zu liefern.

Um wenigstens über die Natur dieses Körpers einige Klarheit zu gewinnen, unterwarf ich die geringe Menge disponibler Substanz, 0,115 Gr., der Elementaranalyse. Sie ergab

89.64 pCt. Kohlenstoff und 9.21 pCt. Wasserstoff.

Die Reaction hatte demnach wider Erwarten einen wesentlich anderen Verlauf genommen. Nach Analogie der von Hrn. Professor Hofmann beobachteten Erscheinungen hätte sich eine Base bilden müssen, dagegen war ein Kohlenwasserstoff entstanden. Leider war zur Darstellung dieses Körpers eine Kette zum Theil mühevoller und zeitraubender Operationen erforderlich und konnte in Anbetracht der geringen Ausbeute an Substanz doch nur die Inangriffnahme grosser Quantitäten ein genaueres Studium desselben ermöglichen.

Es war indess nicht unwahrscheinlich, dass bei der Reduction des aus Thiobenzamid durch Jod dargestellten Körpers durch nascenten Wasserstoff neben der Base als Endproduct ebenfalls ein Kohlenwasserstoff auftreten würde, aus dessen Analyse sich Schlüsse bezüglich der Zusammensetzung des aus dem Thiocuminamid erhaltenen Kohlenwasserstoffs würden ziehen lassen.

Zur Ausführung des Versuchs wurden 20 Gramm der bezeichneten Substanz in Alkohol gelöst und ungefähr zehn Tage mit Zink und Salzsäure behandelt. Die salzsaure, zinkhaltige Lösung wurde direct mit Aether extrahirt, da es in diesem Falle nicht auf Gewinnung der Base ankam, und der erhaltene Auszug der fractionirten Destillation unterworfen.

Nach Verflüchtigung des Aethers gingen zwischen 80 — 100° stark nach Benzol riechende Producte über. Zwischen 100—120° trennte sich das Destillat in zwei Schichten, eine specifisch leichtere, wasserhelle, mit deutlichem Benzolgeruch, und eine schwerere bräunliche, welche stark nach Benzonitril roch. Erstere wurde nitrirt und durch Ueberführung in Anilin als Benzol erkannt, letztere dagegen ergab, mit alkoholischer Kalilauge gekocht, Benzoësäure und wurde hierdurch mit dem Benzonitril identificirt.

Ich habe auch die aus Amidothiobenzamid mittelst Jod erhaltene Base mit nascentem Wasserstoff behandelt, dabei jedoch nur einen missfarbigen Körper erhalten, welcher sich in keine analysirbare Form bringen liess.

106. Richard Wanstrat: Zur Geschichte der Salicylsäure-Derivate.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CXLI.)

Bekanntlich bilden, nach Versuchen von Hrn. Hofmann[1]), einbasische gesättigte Säuren, in geeigneten Verhältnissen mit Anilin und Phosphortrichlorid gemischt, Basen mit dreiatomigen Kohlenwasserstoffradicalen. Es war nicht ohne Interesse, zu untersuchen, wie sich unter gleichen Bedingungen Oxysäuren verhalten würden. Die Salicylsäure, deren ich mich bei Anstellung nachstehender Versuche bedient habe, hätte bei gleichem Verlauf der Reaction einen Körper von der Zusammensetzung

$$\left.\begin{matrix}(C_7H_4.OH)''' \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ H\end{matrix}\right\} N_2$$

ergeben müssen.

Ein Gemisch von Salicylsäure und Anilin erwärmte sich beim Hinzutropfen von Phosphortrichlorid bedeutend und liess Salzsäure in Strömen entweichen. Durch allmähliche Steigerung der Temperatur wurde die erst feste Masse braun und dickflüssig, gegen 180° schliesslich gelblich und durchsichtig. Beim Abkühlen erstarrte das Ganze zu einem gelblich gefärbten, spröden Harze. Nachdem letzteres durch Auskochen mit Wasser von phosphoriger Säure, Salzsäure und massenhaft vorhandenem salzsaurem Anilin befreit war, wurde der Rückstand unter Zusatz von Thierkohle mehrmals aus Alkohol, zuletzt aus Wasser umkrystallisirt. Die Substanz stellte kleine, weisse Prismen dar, welche gesammelt und bei 100° getrocknet, der Analyse unterworfen wurden. Die gefundenen Werthe entsprechen einer Verbindung, die ich, da die Bezeichnung Salicylanilid bereits vergeben ist (vergl. den folgenden Aufsatz), Salicylsäure-Anilid nennen will; sie enthält:

$$\begin{matrix}C_6H_4.OH \\ | \\ CO(NH.C_6H_5)\end{matrix}$$

	Theorie.		Versuch. I.	II.	III.
C_{13}	156	73.24	73.33	73.35	—
H_{11}	11	5.17	5.38	5.70	—
N	14	6.57	—	—	6.19
O_2	32	15.02	—	—	—
	213	100.00			

[1]) Hofmann, Monatsberichte der Berl. Akad. 1865, 649.

Die erhaltene Verbindung schmilzt bei 134—135°, wird von verdünnten Säuren nicht, von verdünnten Alkalien sehr allmählich beim Kochen in ihre Componenten, Salicylsäure und Anilin zersetzt. Mit Barythydrat geschmolzen, liefert sie Phenol und Anilin. In concentrirter Schwefelsäure ist der Körper leicht löslich, wird indess aus der Lösung durch Wasser unverändert abgeschieden. In Alkohol gelöst und mit Eisenchlorid versetzt, giebt er die für Salicylsäurederivate characteristische Violettfärbung.

Die Bildung des Körpers erfolgt nach der Gleichung

$$C_7 H_6 O_3 + C_6 H_7 N = C_{13} H_{11} NO_2 + H_2 O$$

Demnach hat das Phosphortrichlorid einfach Wasser entziehend gewirkt und es haben sich nach Herausnahme eines Hydroxyls aus dem Carboxyl der Säure und eines der Amidgruppe des Anilins angehörigen Wasserstoffatoms, die Molecularfragmente beider zu einem neuen Molecul vereinigt.

Das Salicylsäure Nitranilid wurde in vollkommen analoger Weise erhalten. Es stellt nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol kleine, gelblich gefärbte, warzenförmig gruppirte Nadeln dar, welche bei 217—218° schmelzen.

Der Körper giebt ebenfalls mit Eisenchlorid die erwähnte Salicylsäurereaction, auch zeigt er Säuren und Alkalien gegenüber ein vollkommen mit dem des Anilids der Salicylsäure übereinstimmendes Verhalten. Die Formel

$$\begin{array}{l} C_6 H_4 . OH \\ | \\ CO (NH . C_6 H_4 . NO_2) \end{array}$$

verlangt:

	Theorie.		Versuch.
C_{13}	156	60.46	60.46
H_{10}	10	3.87	4.16
N_2	28	10.86	—
O_4	64	24.81	—
	258	100.00.	

Das Salicylsäure-Toluidid, welches ich durch Vermischen von je drei Moleculen Salicylsäure und Toluidin mit einem Molecul Phosphortrichlorid erhielt, ist nicht leicht darzustellen, weil sich in Folge zu hoher Temperatur ein bräunlicher Körper bildet, welcher sich nur schwer davon befreien lässt. Ich habe mich vergebens bemüht, denselben in eine analysirbare Form zu bringen. Dem Vorhandensein kleiner Mengen dieser Substanz möchte es zuzuschreiben sein, dass die Wasserstoffzahlen der Analyse stets zu hoch ausgefallen sind. Man thut wohl, bei der Darstellung des Salicylsäure-Toluidids nur kleine Mengen Substanz in Arbeit zu nehmen und die Operation im Rea-

genesglas auszuführen. Es gehört immerhin einige Uebung dazu, die Temperatur so zu reguliren, dass sich der erwähnte, die Reinigung erschwerende Körper nicht bildet. Die erhaltene Schmelze wird mit Wasser einige Male ausgekocht und der bräunliche Rückstand durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Thierkohle gereinigt. Die neue Verbindung krystallisirt in weissen Prismen, welche bei 155—156° schmelzen. Der Analyse unterworfen, gab sie Zahlen, welche zu der Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_4 . OH \\ | \\ CO(NH . C_6H_4 . CH_3) \end{array}$$

führen.

	Theorie.		Versuch. I.	II.	III.
C_{14}	168	74.01	73.69	73.75	73.77
H_{13}	13	5.73	6.39	6.70	6.56
N	14	6.16	—	—	—
O_2	32	14.10	—	—	—
	227	100.00			

Durch Kochen des Körpers mit Kalilauge wird Toluidin und Salicylsäure gebildet, die Schmelze mit Barythydrat liefert Phenol und Toluidin. In siedendem Wasser löst er sich weit schwieriger, als das Salicylsäure-Anilid; das sonstige Verhalten desselben, Lösungsmitteln gegenüber, stimmt nahezu mit dem der Anilinverbindung überein.

---

107. W. Haarmann: Ueber einige Derivate des Salicylaldehyds.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CXLII.)

In seinem Verhalten gegen substituirte Ammoniake schliesst sich der Salicylaldehyd den übrigen Aldehyden an. Hr. Schischkoff[1]) hat zuerst auf diese Eigenschaft aufmerksam gemacht. Derselbe erhitzte gleiche Volume Anilin und Salicylaldehyd und erhielt, unter Abspaltung von Wasser, das Salicylanilid

$$C_{13}H_{11}NO = \left.\begin{matrix} C_7H_6O \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N.$$

Diese Verbindung hat einen schwach basischen Charakter, zugleich aber noch die Eigenschaft der Phenole, Salze zu bilden. Letzteres Verhalten hat Hr. Schiff[2]) näher untersucht und durch Einwirkung

---

[1]) Schischkoff, Ann. Chem. Pharm. CXIV. 378.
[2]) Schiff, Chem. Centralblatt 1870. 477.

von Kupfersalicylür auf Monamine und Diamine kupferhaltige Salze der entsprechenden Basen erhalten.

Monobromsalicylanilid. Ein analoger Körper entsteht nach meinen Versuchen, wenn man Anilin unter den nämlichen Bedingungen auf Monobromsalicylaldehyd einwirken lässt. Gleiche Volume beider Substanzen, einige Zeit erhitzt, lieferten nach dem Umkrystallisiren der erkalteten starren Masse aus Alkohol ziegelrothe Nadeln von starkem Glanze, welche sich in ihren Eigenschaften an das Salicylanilid anlehnen. Eine mit der Substanz ausgeführte Brombestimmung entspricht der Formel

$$C_{13} H_{10} Br N O = \left.\begin{matrix} C_7 H_5 Br O \\ C_6 H_5 \end{matrix}\right\} N.$$

	Theorie.	Versuch.
Brom	28.98	29.30

Cyanwasserstoffsaures Salicylanilid. Ich habe bei dieser Gelegenheit auch die Einwirkung der Blausäure auf das Salicylanilid untersucht. Ich brachte wasserfreie Blausäure theils mit einer alkoholischen Lösung von Salicylanilid, theils mit einem Gemenge von Salicylaldehyd und Anilin zusammen. Im ersteren Falle fand nur eine schwache Reaction statt, im letzteren war dieselbe eine sehr stürmische. Beide Operationen führten zu derselben Verbindung, dem cyanwasserstoffsauren Salicylanilid. Dasselbe bildet rein weisse Krystallblättchen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. An der Luft werden dieselben hellroth, ohne sich zu zersetzen; andauerd bei 100° oder auf eine höhere Temperatur erhitzt, zersetzt sich die Substanz in Bläusäure und einen harzartigen Rückstand.

Die Analyse der Verbindung führte zu der Formel:

$$C_{14} H_{12} N_2 O \text{ oder } \left.\begin{matrix} C_7 H_6 O \\ C_6 H_5 \end{matrix}\right\} N, H CN.$$

			Versuch. I.	Versuch. II.
C_{14}	168	75.00	75.19	—
N_{12}	12	5.35	5.82	—
N_2	28	12.50	—	12.50
O	16	7.15	—	—
	224	100.00		

Salicylparanitranilid. Auch Paranitranilin wirkt auf Salicylaldehyd ein und zwar unter Bildung von Salicylparanitranilid. Das letztere bildet hellgelbe feine Nadeln, welche bei 115° schmelzen und sich wie das Salicylanilid verhalten. Ein Versuch, auch diese Verbindung mit Cyanwasserstoffsäure zu vereinigen, lieferte ein von dem erwarteten verschiedenes Resultat. Ein Gemenge von Nitranilin und Salicylaldehyd wurde längere Zeit mit einem Ueberschuss von wasserfreier

Blausäure in einem verschlossenen Gefässe aufbewahrt. Schon nach wenigen Tagen war die Masse schwarz geworden und es hatten sich kleine, rothe Nadeln gebildet. Getrocknet und durch Alkohol von dem schwarzen Körper getrennt, erschien die Substanz hellroth, zeigte den Schmelzpunkt 205°, und erwies sich unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol und Aether. Durch starke Säuren und Alkalien wird er nur schwierig unter Abgabe von Blausäure zerlegt. Eine Elementaranalyse dieser Verbindung hat 70.43 pCt. Kohlenstoff und 5.51 pCt. Wasserstoff ergeben; leider fehlte mir das Material zur Stickstoffbestimmung ganz, so dass eine weitere Erforschung des Körpers späteren Versuchen vorbehalten bleiben muss.

In der Untersuchung einer neuen Reihe organischer Diamine erwähnt Hr. Schiff[1]) einiger Substanzen, welche er bei der Bildung der Benzylharnstoffe beobachtet hat. Er hält dieselben für identisch mit mehreren von Laurent und Gerhardt aus blausäurehaltigem Bittermandelöl und Ammoniak dargestellten Verbindungen. Diese schon seit geraumer Zeit bekannten und auch mehrfach untersuchten Körper haben keinen ausgesprochenen, chemischen Charakter, sind fast sämmtlich von sehr complicirter Zusammensetzung und unterscheiden sich in ihren Eigenschaften nur wenig von einander.

Einwirkung von Ammoniak und Blausäure auf Salicylaldehyd. In ähnlicher Richtung mit dem Salicylaldehyd arbeitend, hab' ich einige analoge Verbindungen aufgefunden, welche in ihrem Verhalten den oben erwähnten Körpern nahestehen.

In eine weithalsige, trockne Flasche wurde reines Cyanammonium in solcher Menge gebracht, dass es den Boden des Gefässes gerade bedeckte, und ausserdem ein kleines offenes Gefass eingeführt, in welchem sich Salicylaldehyd befand. An den Wandungen des letzteren setzte sich sofort eine weisse, nach und nach gelb werdende Substanz ab, welche beim Schluss der Reaction eine rothe Farbe annahm. Bei dem Umkrystallisiren derselben aus Alkohol erschienen rothe, nadelförmige Krystalle, welche unlöslich in Wasser und ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aether und kalter Kalilauge waren. Mit concentrirten Säuren oder Alkalien gekocht, zersetzten sie sich in Blausäure, Ammoniak und Salicylaldehyd. Sie schmolzen bei 168°; darüber hinaus erhitzt, erlitten sie Zersetzung in freiwerdende Blausäure und ein schwarzes Harz.

Die wiederholt von der reinen, krystallisirten Verbindung gemachten Analysen führten zu der Formel

$$C_{29} H_{21} N_4 O_3.$$

[1]) Schiff, Ann. Chem. CXL, 115.

	Theorie.		Versuch. I.	Versuch. II.
C_{29}	348	75.82	75.40	—
H_{21}	21	4.57	4.8	—
N_3	42	9.16	—	9.39
O_2	48	10.45	—	—
	459	100.00		

Die neue Verbindung ist daher nach folgender Gleichung entstanden:

$$4\,C_7H_6O_2 + 2\,H_3N + HCN = C_{29}H_{21}N_3O_3 + 5\,H_2O.$$

Ein zweiter, diesem ähnlicher Körper entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung von Salicylaldehyd mit etwas Cyanammonium erhitzt. Beim Erkalten krystallisiren aus der Flüssigkeit hellgelbe Nadeln, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether sind, bei 143° schmelzen und sich bei höherer Temperatur zersetzen.

Die sich aus wiederholten Analysen für die neue Verbindung ergebende Formel ist

$$C_{22}H_{18}N_2O_4$$

	Theorie.		Versuch. I.	Versuch. II.
C_{22}	264	70.58	70.97	—
H_{18}	18	4.82	5.03	—
N_2	28	7.48	—	7.36
O_4	64	17.12	—	
	374	1000.00		

Folgende Gleichung veranschaulicht die Bildung der Substanz

$$3\,C_7H_6O_2 + H_3N + HCN = C_{22}H_{18}N_2O_4 + 2\,H_2O.$$

Dieser Körper stimmt in seinen Eigenschaften mit dem von Reinicke und Beilstein [1]) dargestellten Hydrocyansalid überein, welchem diese Forscher die Formel $C_{22}H_{18}N_2O_3$ beilegen. Da sich dieser Ausdruck von dem aus meinen Versuchen erschlossenen nur durch einen Mindergehalt von einem Molecul Wasser unterscheidet, so hab' ich die Absicht bei der Fortsetzung dieser Versuche noch einmal auf die fragliche Verbindung zurückzukommen.

[1]) Reinicke und Beilstein, Ann. Chem. Pharm. CXXXV, 119.

108. Gustavo Andreoni und Rud. Biedermann: Umwandlung des Naphtylamins in Nitronaphtol.

(Vorläufige Mittheilung).

(Aus dem Berl. Univ.-Lab. CXLIII; vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

Wir haben aus Naphtylamin zunächst Acetonaphtylamin dargestellt, indem wir ersteres so lange mit Eisessig kochten, bis die Masse nach dem Erkalten erstarrte. Die Analyse des Körpers ergab folgendes Resultat:

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	77.83	78.16
Wasserstoff	5.94	5.49

Den Schmelzpunkt des Körpers fanden wir bei 159° liegend.

Hr. Rother[1]) hat durch Behandeln des Acetonaphtylamins mit kalter rauchender Salpetersäure ein Dinitroproduct gewonnen. Uns gelang es, auch das Mononitroacetnaphtylamin zu erhalten, indem wir das Acetonaphtylamin in Eisessig lösten und in die braunviolette Flüssigkeit langsam und ohne Erwärmen rauchende Salpetersäure tropfen liessen, bis die Lösung gelbroth geworden war. Nach einiger Zeit schieden sich dann schöne hellgelb gefärbte Krystallnadeln ab, und aus der Mutterlauge wurde durch Wasser noch eine reichliche Menge desselben Körpers gefällt. Derselbe ist sehr leicht löslich in Eisessig, etwas weniger leicht in Alkohol und Aether; heisses Wasser löst ihn in geringem Grade; in kaltem ist er so gut wie unlöslich. Um ihn zu reinigen, krystallisirten wir ihn aus Eisessig um und darauf, um anhängenden Eisessig vollständig zu entfernen, zu wiederholten Malen aus Alkohol. Immerhin ist es schwierig, ihn vollständig von beigemengtem Acetonaphtylamin zu befreien. So erhielten wir ihn in schönen hellgelben Prismen, die den Schmelzpunkt 171° zeigten.

Mehrfache Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmungen liessen es unentschieden, ob der Körper die Gruppe NH_2 oder statt dessen OH enthält, deren Austausch unter dem Einfluss der rauchenden Salpetersäure nicht unmöglich erschien. Eine volumetrische Stickstoffbestimmung ergab indessen 12.68 pCt. Stickstoff, während die Rechnung für Mononitroacetnaphtylamin 12.17 pCt. verlangt, so dass der Körper mithin als letzteres anzusprechen ist.

Wie man nun aus dem Nitroacetanilid durch Kochen mit Alkali Nitranilin erhält, so versuchten wir, aus dem beschriebenen Körper durch Kochen mit Natronlauge Nitronaphtylamin darzustellen, um die so gewonnene Nitrobase mit der durch Reduction des Dinitronaphtalins erzeugten zu vergleichen.

---

[1]) Zeitschr. Chem. 1871, 722.

Wurde der Körper mit einigermassen concentrirter Natronlauge gekocht, so löste er sich bald mit rother Farbe. Beim Kochen war aber merkwürdiger Weise reichliche Ammoniakentwicklung zu bemerken, und es liess sich kaum bezweifeln, dass die Reaction nach der folgenden Gleichung verlaufen war:

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_6(NO_2) \\ C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} N + 2\,NaHO = C_2H_3O_2Na + C_{10}H_6(NO_2)ONa + H_3N.$$

Sobald die Ammoniakentwicklung nachgelassen hatte, wurde durch Säurezusatz eine schmutzig-grüne Fällung hervorgerufen. Beim Behandeln derselben mit siedendem Wasser blieben geringe Mengen einer harzartigen Substanz zurück und die wässrige Lösung setzte beim Erkalten zu Flocken vereinigte Nadeln eines sehr schönen goldgelben Körpers ab, welcher durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser im Zustande vollendeter Reinheit erhalten wurde. Ausser in Wasser ist er in Alkohol und mit grosser Leichtigkeit in Essigsäure löslich. Mit Ammoniak und fixen Alkalien liefert er leicht lösliche Verbindungen von dunkel orangerother Farbe. In der Lösung des Ammoniumsalzes rufen Barium- und Eisensalze rothe, resp. gelbe Niederschläge hervor. Silbernitrat fällt ein carmoisinrothes Pulver, das in Wasser ziemlich unlöslich ist. Die Analyse dieses Silbersalzes zeigte, dass der durch Alkalien aus dem Nitroacetonaphthylamin entstehende Körper in der That Mononitronaphtol

$$C_{10}H_7NO_3 = C_{10}H_6(NO_2).OH$$

ist. Der Formel

$$C_{10}H_6(NO_2)OAg$$

entsprechen folgende Werthe

	Theorie.	Versuch.
Silber	36.48	36.60
Stickstoff	7.41	7.58

Das Mononitronaphtol ist zuerst von Hrn. Dusart [1]) unter den Namen Nitronaphtalinsäure und Nitroxynaphtalinsäure beschrieben worden. Dusart stellte den Körper auf die Weise dar, dass er Nitronaphtalin bei Gegenwart von Aetzkali und Aetzkalk durch Sauerstoff oxydirte. Er giebt den Schmelzpunkt als bei 100° liegend an. Die Hrn. Darmstädter und Nathan [2]), die denselben Körper später bearbeitet haben, fanden den Schmelzpunkt bei 151—152°. Unser Mononitronaphtol, dessen Eigenschaften im Uebrigen mit denen der Dusart'schen und der Darmstädter'schen Verbindung übereinstimmen, schmilzt bei 164°, bei welcher Temperatur es eine dunkle Farbe annimmt.

---

[1]) Dusart, Compt. rend. LII, 1188.
[2]) Darmstädter u. Nathan, Jahresber. 1861, 644

Die Umwandlung des Nitracetonaphtylamins in Nitronaphtol ist nicht ohne Interesse, insofern sie ein neues Beispiel liefert, wie die Metamorphose einer Verbindung durch die Einführung einer gewissen Gruppe in das Molecul in unerwarteter Weise modificirt werden kann. Bekanntlich hat Hr. Salkowskyi[1]) gezeigt, dass sich in Benzolderivaten, welche durch Ammoniak keinerlei Veränderung erleiden, nach der Nitrirung die Methoxylgruppen mit Leichtigkeit gegen den Rest des Ammoniaks austauschen. In ganz ähnlicher Weise sehen wir in dem beschriebenen Falle ein Amin, welches man ohne Veränderung mit Alkali zum Schmelzen erhitzen kann, sich nach der Einführung der Nitrogruppe — allerdings aber auch der Acetylgruppe — unter Ammoniakentwicklung zerlegen, indem der Wasserrest an die Stelle des Ammoniakfragmentes tritt.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass wir uns vorbehalten, die hier beschriebene Reaction bei der Umbildung andrer Nitramidoverbindungen aufzusuchen[2]).

---

109. Georg A. Smyth: Ueber die Sulfosäuren der Methylaniline.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium CXLIV.)

Bis jetzt sind die Sulfosäuren secundärer und tertiärer aromatischer Monamine nicht dargestellt worden. Die Leichtigkeit, mit welcher man sich im Augenblick Methylanilin und Dimethylanilin, seit-

---

[1]) Salkowsky, diese Berichte VI, 14.

[2]) Wer zum Oefteren Nitranilin — durch Acetyliren des Anilins und Behandlung des nitrirten Acetanilins mit Alkalien dargestellt hat, wird sich erinnern, wie gering mitunter die Ausbeute an Nitrobase ist. Es wäre denkbar, dass hier theilweise wenigstens eine der von den HH. Andreoni und Biedermann für die entsprechende Naphtylaminverbindung beobachteto Umbildung stattfände. Von ganz besonderem Interesse erscheint es, das aus Dinitrobenzol entstehende Nitranilin in dieser Richtung zu untersuchen, insofern dasselbe, wenn sich vielleicht durch Umwandlung in die Acetverbindung und Behandlung derselben mit Alkalien die Hydroxylgruppe an die Stelle der Amidogruppe schieben liesse, das dritte Nitrophenol, welches bisher fehlte, aber ganz neuerdings nach einer der Gesellschaft gleichzeitig vorliegenden Notiz von Hrn. Post beobachtet worden ist, würde erhalten lassen. Die Möglichkeit einer solchen Umwandlung gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch einige Versuche, welche Hr. Brückner im hiesigen Laboratorium angestellt hat. Nach seinen Beobachtungen verwandelt sich nämlich das aus Dinitrobenzol dargestellte Nitranilin durch Ueberführung in die Azoverbindung und nachträgliche Behandlung derselben mit Säuren in einen flüchtigen Körper, welcher, der Analyse des Silbersalzes nach, die Zusammensetzung des Mononitrophenols zeigt, in seinen Eigenschaften aber von den beiden bekannten Nitrophenolen abweicht. Leider ist die Ausbeute an dieser Verbindung eine geringe und Hr. Brückner will daher versuchen, ob sich mit Hülfe des von den HH. Andreoni und Biedermann beschriebenen Verfahrens die Umbildung des Nitranilins mit grösserer Leichtigkeit bewerkstelligen lässt. A. W. H.

dem diese Substanzen in den tinctorialen Industrieen eine umfassende Anwendung gefunden haben, verschaffen kann, hat mich veranlasst, das Verhalten dieser Verbindungen gegen Schwefelsäure einer näheren Prüfung zu unterwerfen.

Bis jetzt hab' ich nur die Monosulfosäure des Dimethylanilins dargestellt. Sie ist eine gut krystallisirte Substanz von der Zusammensetzung:

$$C_8 H_{13} N SO_4 = \left.\begin{matrix} C_6 H_4 (HSO_3) \\ (CH_3)_2 \end{matrix}\right\} N + H_2 O.$$

Die Säure verliert bei 100° 1 Mol. Wasser. Für die Analyse wurde die wasserfreie Säure verwendet.

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	47.76.	48.24.
Wasserstoff	5.47.	5.71.

Die Säure ist ausgezeichnet durch die Schönheit ihrer Salze. Das Bariumsalz zumal kann mit Leichtigkeit in grossen glänzenden Blättern gewonnen werden. Es enthält 3 Mol. Wasser, welche bei 110° entweichen. Die Formel: $C_{16} H_{20} Ba N_2 S_2 O_6$ verlangt 25.51 pCt. Barium. Der Versuch hat 25.34 ergeben.

Ich beabsichtige diese Versuche im Sommer-Semester fortzusetzen und hoffe der Gesellschaft bald die Beschreibung der Disulfosäure des Dimethylanilins sowie der dem Monomethylanilin entsprechenden Sulfosäuren vorlegen zu können.

---

110. A. W. Hofmann u. C. A Martius: Ueber eine neue Reihe von Diaminen, welche in der Fabrikation des Methylanilins als Nebenproducte auftreten.

(Aus dem Berl. Univ.-Lab. CXLV; vorgetragen von Hrn. A. W. Hofmann.)

Vor etwa anderthalb Jahren haben wir[1]) der Gesellschaft Mittheilung über die tertiären Monamine gemacht, welche sich bei der Einwirkung des Methylalkohols auf chlorwasserstoffsaures Anilin neben Methyl- und Dimethylanilin erzeugen, und in denen der Versuch die höheren Homologen des Dimethylanilins hatte erkennen lassen. Die damals mitgetheilte Untersuchung bezog sich auf das Basengemenge, welches, aus dem in dem Autoclaven gebildeten Reactionsproducte, durch Kalk in Freiheit gesetzt, mit Hülfe eines Stroms von Wasserdampf übergetrieben werden kann. Eine nicht unerhebliche Menge basischer Oele lässt sich jedoch im Wasserdampfstrome nicht verflüchtigen,

---

[1]) Hofmann u. Martius, Diese Berichte IV., 742.

da ihr Siedepunkt jenseits der Grenzen des Quecksilberthermometers liegt. Diese Oele, welche sich als braune Schicht auf der Oberfläche der Chlorcalciumlösung ansammeln, erstarren bei starker Winterkälte zu einer butterartigen Masse, welche man durch Pressen zwischen Leinwand leicht von anhängender Flüssigkeit trennt, und durch Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol schliesslich im krystallinischen Zustand erhält. Die so gewonnenen Krystalle sind weit entfernt, eine einfache Verbindung darzustellen, sie gehören vielmehr einer ganzen Reihe von Basen an, aus der sich indessen eine, durch ihre Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnete, mit Leichtigkeit im Zustande der Reinheit isoliren lässt.

Das gepresste Rohproduct enthält eine nicht eben beträchtliche, doch immerhin so erhebliche Menge nicht basischer Oele, dass es wünschenswerth erscheint, dasselbe in Salzsäure aufzulösen. Aus der von einer schwarzen, theerartigen Masse getrennten Lösung der Chlorhydrate werden die Basen durch Alkali wieder in Freiheit gesetzt; sie scheiden sich zunächst als braune Flüssigkeit aus, welche aber schon nach wenigen Augenblicken zu einem Krystallbrei erstarrt. Durch erneutes Pressen zwischen Leinwand wird eine weitere Menge flüssiger oder sehr leicht schmelzbarer Basen entfernt. Löst man nunmehr den Rückstand in siedendem Alkohol, so setzen sich beim Erkalten Krystalle ab, welche nach zwei- bis dreimaliger Krystallisation den auch bei weiteren Krystallisationen unverändert bleibenden Schmelzpunkt 83° zeigen.

Die so erhaltene Base ist in kaltem sowohl als siedendem Wasser unlöslich. In kaltem Alkohol ist sie schwerlöslich, in siedendem löst sie sich dagegen in reichlicher Menge; aber schon bei gelinder Abkühlung der Lösung scheidet sie sich als schwach gefärbtes schweres Oel aus, welches bei völligem Erkalten der Flüssigkeit zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Aus verdünnter alkoholischer Lösung krystallisirt die Base beim Erkalten in langen, wohlausgebildeten Nadeln von prächtigem Seideglanz. Auch in Aether und Schwefelkohlenstoff lösen sich die Krystalle mit Leichtigkeit. Von Säuren, selbst den schwächsten, wird die Base ebenfalls reichlich gelöst; die Mehrzahl der gebildeten Salze sind ausserordentlich löslich und nur schwer krystallisirbar. Willkommene Ausnahmen bieten das Brombydrat und Jodhydrat.

Wird die Lösung eines Salzes der Base mit einem Oxydationsmittel (Manganhyperoxyd und Schwefelsäure, Kaliumbichromat und Schwefelsäure) erwärmt, so entwickelt sich ein sehr deutlicher Geruch nach Chinon und die verdichteten Wasserdämpfe zeigen die charakteristische Schwärzung durch Alkalien. Es ist mir aber niemals gelungen das Chinon in Krystallen zu erhalten. Bei diesen Oxydationsprocessen, zumal wenn Kaliumbichromat angewendet ward, färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend blau. Eine andere beständigere Farbenreaction

zeigt die Base mit Jod, welches in geeigneter Weise mit derselben in Berührung gebracht, eine smaragdgrüne Färbung hervorbringt. Am schönsten zeigt sich diese Reaction, wenn man die Base in Nitrobenzol auflöst, und diese Lösung über ein jodbestäubtes Papier laufen lässt.

Die neue Base ist sauerstofffrei. Zur Feststellung ihrer Zusammensetzung ist eine grössere Anzahl von Analysen ausgeführt worden, als für die Erkenntniss eines Körpers von so scharf ausgesprochenen Eigenschaften in der Regel erforderlich ist.

Die analytischen Zahlen, in ihrer Gesammtheit interpretirt, führen zu der Formel

$$C_{19} H_{26} N_2$$

welcher folgende Werthe entsprechen:

	Theorie.		Versuch.			
			I.	II.	III.	IV.
C_{19}	228	80.86	80.29	80.84	81.00	—
H_{26}	26	9.22	9.22	9.00	9.19	—
N_2	28	9.92	—	—	—	10.68
	282	100.00				

Chlorwasserstoffsaures Salz. Die Base löst sich selbst in verdünntester Salzsäure, das gebildete Salz ist aber so ausserordentlich löslich, dass es erst krystallisirt, wenn die Flüssigkeit nahe zur Trockne verdampft ist. Auch in Alkohol ist es sehr löslich. Das Salz lässt sich somit auf die gewöhnliche Weise zur Moleculargewichtsbestimmung nicht benutzen. Wir haben uns daher der Methode bedient, nach welcher Liebig so viele derartige Bestimmungen ausgeführt hat, und die Menge trockenen Salzsäuregases ermittelt, welche eine gewogene Quantität der Base durch Ueberleiten bei 100° aufnimmt. Diesen Bestimmungen entspricht die Formel

$$C_{19} H_{26} N_2 . 2HCl$$

	Theorie.		Versuch.		
			I.	II.	III.
1 Mol. Base	282	79.44	—	—	—
1 Mol. Salzsäure	73	20.56	19.95	20.53	20.89
	355	100.00			

Platinsalz. Versetzt man die Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid, so entsteht ein schön gelber krystallinischer Niederschlag; allein der gefällte Körper ist nicht homogen. Stets, und zumal wenn man mit verdünnten Flüssigkeiten arbeitet, erkennt man zwei Salze neben einander, das eine in schönen Prismen, das andere in undeutlich ausgebildeten kugelartigen Aggregaten. Trotz vieler Versuche ist es uns nicht gelungen, die Bedingungen zu ermitteln, unter denen ausschliesslich das eine oder das andere dieser Salze sich bildet.

Daher mag es denn auch kommen, dass wir bei den zahlreichen Platinbestimmungen zu sehr schwankenden Zahlen gelangt sind. Es wurden nämlich von 27.26 bis zu 28.4 pCt. Platin gefunden; eine ganze Reihe von Bestimmungen hat 27.77 pCt. ergeben. Das normale der für die Base angenommenen Formel entsprechende Platinsalz enthält 28.42 pCt. Platin, welche Zahl mit dem höchsten der gefundenen Platinwerthe zusammenfällt.

Bromwasserstoffsaures Salz, obwohl immer noch sehr löslich, — in Wasser sowohl als in Alkohol, zumal beim Sieden, — lässt sich doch aus beiden Lösungsmitteln mit Leichtigkeit krystallisirt erhalten. Es bildet dünne rhombische Blättchen, welche

$$C_{19} H_{26} N_2 . 2HBr$$

enthalten.

	Theorie.		Versuch.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{19}	228	51.35	51.49	—	—	—	—
H_{28}	28	6.30	6.47	—	—	—	—
N_2	28	6.30	—	—	—	—	—
Br_2	160	36.05	—	36.06	36.23	36.11	36.37
	444	100.00					

Die beiden letzten Brombestimmungen sind volumetrische.

Jodwasserstoffsaures Salz. Man erhält dieses Salz beim Erkalten der wässrigen Lösung in grossen Blättern, welche, sowohl in Wasser als auch in Alkohol ungleich weniger löslich sind als das Bromhydrat. Es ist jedenfalls die am besten charakterisirte Verbindung der Base, und desshalb auch wiederholt analysirt worden. Der Formel

$$C_{19} H_{26} N_2 . 2HI$$

entsprechen folgende Werthe:

	Theorie.	
C_{19}	228	42.38
H_{28}	28	5.20
N_2	28	5.20
I_2	254	47.22
	538	100.00

Versuch.								
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
42.71	—	—	—	—	—	—	—	—
5.24	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	47.55	46.93	47.49	47.41	47.45	47.64	47.66	47.32

Sämmtliche Jodbestimmungen sind ponderale mit Ausnahme der Bestimmung IX, welche eine volumetrische ist.

Quecksilberchloridverbindung. Versetzt man die Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes mit einer Sublimatlösung, so entsteht ein

weisser krystallinischer Niederschlag, welcher durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in schönen weissen Nadeln erhalten wird. Der Quecksilber- und Chlorbestimmung nach besteht diese Verbindung aus 2 Mol. salzsauren Salzes und 3 Mol. Quecksilberchlorid. Die Formel

$$2\,(C_{19}\,H_{36}\,N_2\,.\,2HCl)\,.\,3Hg\,Cl_2$$

verlangt folgende Werthe:

	Theorie.		Versuch.	
C_{38}	456	29.94	—	—
H_{56}	56	3.68	—	—
N_4	56	3.68	—	—
Hg_3	600	39.39	39.53	39.61
Cl_{10}	355	23.31	23.43	22.83
	1523	100.00		

Einwirkung des Jodmethyls auf die Base. Um Aufschluss über die Construction der Base zu erlangen, schien es vor Allem wünschenswerth, ihr Verhalten zu Jodmethyl zu studiren. Beide Körper wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur auf einander ein. Bei 100° ist die Reaction in wenigen Stunden vollendet. Durch Vereinigung der beiden Substanzen — 1 Mol Base und 2 Mol. Jodmethyl — entsteht eine weisse, feste, gypsartige Masse, welche der Röhrenwand so fest anhaftet, dass man das Glas zerschlagen muss, um sie abzutrennen. In der Regel werden die Röhren schon durch die Ausdehnung der Substanz während der Reaction einfach auseinander gedrückt, ohne dass aber, vorausgesetzt dass sie nicht direct vom Wasser umspült waren, von dem Reactionsproduct etwas verloren ginge.

Dieses Product ist in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich; versucht man es, die Lösung durch Erwärmen zu befördern, so erkennt man an dem Schwerlöslichwerden der Verbindung alsbald eine Zersetzung, welche überdies durch den eigenthümlichen Geruch der entwickelten Dämpfe constatirt wird. Erhitzt man die Flüssigkeit zum Sieden, so entweicht eine erhebliche Menge von Jodmethyl und beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung schöne, weisse, abgeplattete Nadeln eines *Jodids* ab, welche aus Wasser oder aus Alkohol, in dem sie etwas leichter löslich sind, umkrystallisirt werden können. Die Analyse zeigt, dass hier eine Verbindung von 1 Mol. Base mit 1 Mol. Jodmethyl vorliegt. Die Formel

$$C_{20}\,H_{29}\,N_2\,I = C_{19}\,H_{36}\,N_2\,.\,CH_3\,I$$

erheischt folgende Werthe:

	Theorie.		Versuch.		
C_{20}	240	56.61	56.29	—	—
H_{29}	29	6.84	7.04	—	—
N_2	28	6.60	—	—	—
I	127	29.95	—	29.50	29.99
	424	100.00			

Versetzt man die wässrige Lösung des Jodids mit Alkali, so fällt alsbald ein krystallinischer Niederschlag, welcher sich bei näherer Untersuchung als die ursprüngliche Jodverbindung erweist. Man hat es hier also mit einer Art quartärer Ammoniumverbindung zu thun, woraus schon folgt, dass die in diesem Aufsatze besprochene Base ein tertiäres Diamin ist. Diese Auffassung bethätigt sich unzweideutig in dem Verhalten des Jodids zu Silberoxyd. Unter Bildung von Jodsilber entsteht eine stark alkalische Flüssigkeit, welche ohne Zersetzung zur Syrupdicke eingedampft werden kann, und an der Luft stehend, rasch Kohlensäure anzieht und damit ein krystallinisches Salz bildet. Der durch Silberoxyd entstehende Körper ist offenbar die dem Jodid entsprechende *Hydroxylverbindung*. Eigenthümlich und bezeichnend ist das Verhalten dieses Körpers zu Säuren. Mit Salzsäure neutralisirt liefert derselbe eine krystallinische, in Wasser sowohl als Alkohol äusserst lösliche Verbindung, welche man noch einfacher erhält, wenn das oben beschriebene Jodid direct mit Chlorsilber und Salzsäure behandelt wird. Die Analyse der durch Eindampfen erhaltenen Verbindung zeigt, dass sie nicht, wie man hätte erwarten können, dem Jodid entspricht, sondern überdies noch 1 Mol. Salzsäure enthält. Der Formel

$$C_{20}H_{30}N_2Cl_2 = C_{19}H_{26}N_2\left\{\begin{matrix}CH_3\,Cl\\HCl\end{matrix}\right.$$

entsprechen folgende Chlorprocente

	Theorie.	Versuch. I.	II.	III.
Chlor	19.24	19.56	19.52	19.28

Der zweisäurige Charakter des Diamins, welcher in dem quartären Jodid zurückgetreten war, kommt also in der Chlorverbindung, welche halb *Chlormethylat*, halb *Chlorhydrat* ist, wieder zum Vorschein.

Eine entsprechende Zusammensetzung hat das aus dieser Lösung gefällte, schön krystallisirte *Platinsalz*. Die Analyse führt nämlich zu der Formel

$$C_{20}H_{30}N_2PtCl_6 = C_{19}H_{26}N_2\left\{\begin{matrix}CH_3\,Cl\\H\;\;Cl\end{matrix}\right.\cdot PtCl_4$$

	Theorie.		Versuch. I.	II.	III.	IV.
C_{20}	240	33.88	34.29	33.61	—	—
H_{30}	30	4.23	4.56	4.40	—	—
N_2	28	3.95	—	—	—	—
Pt	197.4	27.86	—	—	27.89	27.92
Cl_6	213	30.08	—	—	—	—
	708.4	100.00				

Es muss hiernach unentschieden bleiben, ob der durch Silberoxyd aus dem Jodid in Freiheit gesetzten Hydroxylverbindung die Formel

$$C_{19}H_{26}N_2.CH_3.HO \text{ oder } C_{19}H_{26}N_2\left\{\begin{matrix}CH_3\,HO\\ H\;\;HO\end{matrix}\right.$$

zukommt. Unterwirft man die Hydroxylverbindung der Destillation, so entwickelt sich Methylalkohol und das tertiäre Diamin wird zurückgebildet. Es wurde alsbald durch das Studium seiner Eigenschaften und zumal durch die Schmelzpunktsbestimmung identificirt. Der völligen Sicherheit wegen wurde überdies das Bromhydrat dargestellt, dessen Analyse 36.31 pCt. und 36.15 pCt. Brom ergab. Die Theorie verlangt 36.04 pCt. Brom.

Versucht man es, sich aus den im Vorstehenden verzeichneten Beobachtungen ein Bild von der Construction der bei der Methylanilinfabrikation als Nebenproduct auftretenden krystallisirten Base zu gestalten, so gelangt man, wenn 4 Methylgruppen, als den Wasserstoff der Ammoniakfragmente ersetzend, angenommen werden, zu dem Ausdruck:

$$C_{15}H_{14}\left\{\begin{matrix}N(CH_3)_2\\ N(CH_3)_2\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}C_{15}H_{14}\\ (CH_3)_4\end{matrix}\right\}N_2,$$

welcher sich von dem Diphenyl durch Amidirung und Methylirung oder directer noch von dem Benzidin durch Methylirung der Benzolreste sowohl als der Amidgruppen ableiten lässt.

Diphenyl	$C_{12}H_{10}$
Benzidin	$C_{12}H_8(NH_2)_2$
Neue Base	$[C_{12}H_5(CH_3)_3][N(CH_3)_2]_2$

Eine Benzidinbildung bei der Einwirkung von Methylalkohol auf salzsaures Anilin würde nichts auffallendes bieten

$$2C_6H_7N + CH_4O = C_{12}H_{12}N_2 + H_2O + CH_4$$

In der That entstehen bei der Reaction permanente Gase, welche beim Oeffnen des Autoclaven pfeifend aus dem Apparate entweichen. Wir zweifeln nicht, dass sie zumal aus Grubengas bestehen, obwohl eine Analyse derselben bis jetzt nicht ausgeführt worden ist. Sind aber 2 Mol. Anilin zu Benzidin verschmolzen, so würde die Bildung des von uns untersuchten *tertiären Diamins*, sowie der neben ihr auftretenden Homologen, aus dem Benzidin genau in derselben Weise erfolgen, wie sich nach unseren früheren Versuchen die ganze Reihe der höheren homologen *tertiären Monamine* aus dem Anilin entwickelt.

Die Formel lässt aber noch eine andere Auffassung zu. Wie der Eine [1]) von uns schon vor Jahren gezeigt hat, werden 2 Mol. Anilin mit Leichtigkeit durch Bromaethylen mit einander verankert. Man kann nicht daran zweifeln, dass Brom- oder Jodmethylen in ganz ähnlicher Weise wirken werden, obwohl Versuche bis jetzt nicht vorliegen. Und wie das Anilin, so die Homologen desselben, das Toluidin,

[1]) Hofmann, Lond. R. S. Proc. IX. 277.

das Xylidin u. s. w. Denkt man sich auf diese Weise zwei Xylidinmolecule durch die Methylengruppe vereinigt, und die in den Ammoniakresten noch intact gebliebenen Wasserstoffatome überdies durch Methylgruppen ersetzt, so gelangt man zu einem Ausdruck, welcher mit der für die krystallisirte Base aufgestellten Formel ebenfalls übereinstimmt:

$$\left.\begin{matrix}[C_6H_3(CH_3)_2]_2\\ (CH_2)''\\ (CH_3)_2\end{matrix}\right\}N_2 = C_{19}H_{26}N_2$$

Es verdient bemerkt zu werden, dass das Aethylendiphenyldiamin, gerade so wie die untersuchte Base 1 Mol. Jodmethyl fixirt und in seinem ganzen Habitus eine entschiedene Aehnlichkeit zeigt.

Die wahre Construction des krystallisirten Diamins sowie der neben ihm auftretenden homologen Basen wird sich am einfachsten durch synthetische Versuche herausstellen — wie sie sich aus den einander gegenüberstehenden Betrachtungen von selbst ergeben.

Im Laufe der im Vorstehenden beschriebenen Untersuchung haben uns Hr. G. Krell bei der Darstellung der Base aus dem Rohproducte, sowie die HH. E. Mylius und A. Helms bei der Ausführung der Analysen sehr werthvolle Hülfe geleistet, für welche wir denselben zu bestem Danke verpflichtet sind.

---

111. A. W. Hofmann: Ueber die violetten Farbabkömmlinge der Methylaniline.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium CXLVI; vorgetr. vom Verf.)

Die Umwandlung des Anilins in einen prachtvollen rothen Farbstoff, der sich alsbald der Industrie dienstbar erwiesen hatte, musste schon frühzeitig die Aufmerksamkeit der Chemiker den zahlreichen Substitutionsproducten zulenken, welche, wie ich gezeigt hatte, durch die Einwirkung der Alkoholjodide auf das Anilin entstehen. In der That hat man denn auch schon bald nach der Entdeckung des Anilinroths diese Untersuchung aufgenommen. Die ersten, allerdings vorzugsweise speculativen Angaben über Pigmente aus Substitutionsproducten des Anilins, rühren von Hrn. E. Kopp[1]) her, der indessen bereits zu der Auffassung gelangt war, dass sich die so gebildeten Farbstoffe in dem Maasse mehr von dem Roth entfernen und dem Blau nähern, als die Substitution von Alkoholradicalen an die Stelle des Wasserstoffs in dem Anilin sich weiter erstreckt hat. Eingehendere Studien in dieser Richtung sind einige Zeit später von Hrn.

---

[1]) E. Kopp, Compt. Rend. 411, 863.

Ch. Lauth[1]) unternommen worden. Dieser Chemiker hat sich namentlich mit der Oxydation des Methylanilins beschäftigt und mit Hülfe verschiedener Agentien, zumal aber der Arsensäure, reich violette Farbstoffe vorf grosser Schönheit aus der methylirten Base erhalten. Alle diese Körper erwiesen sich aber bei näheren Untersuchung so wenig lichtbeständig, dass er von einer weiteren Verfolgung des Gegenstandes Abstand nahm, da, wie er ausdrücklich bemerkt, die Farbabkömmlinge des Methylanilins keine industrielle Zukunft versprachen.

Alle diese, ausschliesslich von technischem Gesichtspunkte aus unternommenen Versuche, konnten, da die Zusammensetzung des Anilinroths damals noch unbekannt war, nur eine rein qualitative Bedeutung haben. In eine ganz neue Phase musste die Frage der Violettbildung treten, als man die Zusammensetzung des Rosanilins[2]) ermittelt und das durch die Einwirkung des Anilins auf die Rothbase entstehende Blau als das Triphenylsubstitut des rothen Farbstoffs erkannt hatte[3]). Augenblicklich drängte sich der Gedanke auf, statt methylirtes und äthylirtes Rohmaterial zu Farbstoffen zu verarbeiten, die längst bekannten Methoden der Methyl- und Aethylsubstitution, auf das fertige Rosanilinmolecul angewendet, für die Zwecke der Industrie zu verwerthen. Versuche in diesem Sinne angestellt, erzielten alsbald die entschiedensten Erfolge, indem die aus diesen Processen hervorgehenden violetten Körper, an Reichthum und Glanz des Farbentons und an tinctorialer Kraft nichts zu wünschen übrig liessen, aber auch in ihrer Stabilität den übrigen Anilinfarbstoffen nicht nachstanden. In kürzester Frist hatte sich die Industrie der methylirten und äthylirten Violette ausgebildet, welche in der Fabrikation des Methylgrüns (Jodgrüns) ihren Höhepunkt erreichte.

Angesichts des Aufblühens dieses neuen Industriezweiges, konnte es nicht fehlen, dass auch die früheren Versuche von Lauth bald wieder aufgenommen wurden. So lange man aber das Methylanilin nach der alten Methode, also mit Hülfe desselben Jodmethyls gewann, welches auch die Methylirung des Rosanilins bewerkstelligte, besassen diese Bestrebungen nur eine geringe Aussicht auf Erfolg, obwohl in dem stetigen Steigen der Jodpreise, sowie in der Hoffnung, die Arsensäure aus der Herstellung dieser Farben zu verbannen, eine mächtige Incitative lag, diese Richtung weiter zu verfolgen.

Die Verhältnisse nahmen aber alsbald eine andere Wendung, als es gelungen war, ohne Mithülfe des Jodmethyls Methylanilin zu erzeugen. Die fabrikmässige Darstellung dieses Körpers verdankt man

---

[1]) Ch. Lauth, Monit. Scientif. 1861, 336.
[2]) Hofmann, R. S. Lond. Proc. XII, 2.
[3]) Hofmann, R. S. Lond. Proc. XIII, 9.

bekanntlich Hrn. Bardy, Chemiker in dem grossen Etablissement der HH. Poirrier und Chappat[1]) in Paris, in welchem die Industrie der methylirten Aniline schon seit dem Jahre 1866 schwunghaft betrieben wird. Ohne im Princip der Methode eine wesentliche Aenderung einzuführen, substituirt Hr. Bardy einfach das Chlorid des Methyls dem bisher gebrauchten Jodid und Bromid; allein auf einer älteren Angabe von Hrn. Berthelot[2]) fussend, lässt er die Chlorverbindung, die man schon ihrer Flüchtigkeit wegen bisher nicht hatte in Anwendung bringen können, in Gegenwart der zu methylirenden Base sich bilden, indem er eine Mischung von salzsaurem Anilin und Methylalkohol in mächtigen Autoclaven einer Temperatur von 280—300° preissgiebt; hiermit war aber die Lösung der industriellen Aufgabe in glücklichster Weise gefunden.

Seit man eine billige Methode zur Erzeugung des Methylanilins besitzt, hat die Fabrikation von violetten Farbstoffen aus der methylirten Base einen mit jedem Jahre gesteigerten Aufschwung genommen.

Unter diesen Umständen schien der Zeitpunkt gekommen, auch den verschiedenen wissenschaftlichen Fragen, welche diese industrielle Wandlung aufwirft, eine Antwort zu suchen. Zur Lösung dieser Aufgabe, welche einfach, wie sie scheint, eine sehr erhebliche Zeit in Anspruch genommen hat, musste ich mich um so mehr aufgefordert fühlen, als ich mich in der glücklichen Lage befand, dass mir einerseits in den Werkstätten meiner Freunde der HH. Martius und Mendelssohn eine unerschöpfliche Quelle der verschiedensten methylirten Rohproducte zur Verfügung stand, andererseits aber durch freundschaftliche Beziehungen mit mehreren Farbstoffproducenten, zumal Hrn. C. Girard in Paris und Dr. H. Buff in Crefeld Gelegenheit gegeben war, die Ergebnisse der Versuche im Laboratorium durch im Grossen gesammelte Erfahrungen zu bethätigen. Hierzu kam, dass mir bei der Ausführung dieser Versuche mein Freund und früherer Assistent Hr. F. Hobrecker hat helfend zur Seite stehen wollen, welcher sowohl durch seine thatkräftige Mitwirkung im Laboratorium, als auch durch industrielle, in den Werkstätten der Tillmann'schen Fabrik in Crefeld ausgeführte Operationen, diese Arbeit ausserordentlich gefördert hat. Allen diesen Herren, sowie auch Hrn. R. Nietzki, der mir bei dem letzten Theile der Untersuchung assistirt hat, spreche ich für die mir gewährte Unterstützung meinen besten Dank aus.

Wenn man sich von der Zusammensetzung und Bildungsweise des von dem Methylanilin abstammenden Violetts Rechenschaft geben wollte, so konnte man zunächst, unter der Voraussetzung, dass diese

[1]) Poirrier et Chappat, Brevet du 16. Juin 1866.
[2]) Berthelot, Ann. chim. phys. [3] XXXVIII, 63.

Körper mit den durch Methylirung des Rosanilins entstehenden identisch seien, zu der Annahme neigen, es sei in der ersten Phase der Operation eine Mischung von Anilin und Toluidin — wie sie für die Rosanilinfabrikation verwerthet wird — methylirt worden und die Einwirkung der Oxydationsmittel, welche aus der Mischung der beiden nicht methylirten Basen Roth erzeugen, habe alsdann in zweiter Phase eine Mischung von Methylanilin und Methyltoluidin in methylirtes Roth, d. h. in Violett verwandelt. Dieser Annahme widersprach aber alsbald die Erfahrung der Fabrikanten, dass gerade die reinsten Aniline, methylirt und oxydirt, das schönste Violett liefern, sowie auch die des Oefteren gemachte Beobachtung, dass man in der That auch aus Methylanilinen, welche durch Methylirung absolut toluidinfreien Anilins gewonnen wurden, reichliche Mengen violetter Farbstoffe erhält. Versuche, welche wir[1]), Hr. Dr. Martius und ich, der Gesellschaft vor anderthalb Jahren mitgetheilt haben, schienen diesen Einwand insofern zu beseitigen, als wir fanden, dass bei Einwirkung des Methylalkohols auf salzsaures Anilin unter dem Einflusse hoher Temperatur, die Methylirung keineswegs auf die Amidogruppe beschränkt ist, sondern sich auch, und zwar sehr weit gehend, auf den Benzolkern selber erstreckt, neben methylirten Anilinen methylirte Toluidine, Xylidine u. s. w. erzeugend. Angesichts dieser Erfahrung konnte man für die oben angeführte Auffassung geltend machen, das ursprünglich toluidinfreie Rohproduct sei im Laufe der Fabrikation toluidinhaltig geworden und es komme bei der Violettbildung auf dem angedeuteten Wege gleichwohl eine Mischung von Methylanilin und Methyltoluidin, letzteres allerdings erst durch Methylirung des reinen Anilins gebildet, zur Verwerthung. Aber auch diese Annahme ist einfachen Versuchen gegenüber nicht stichhaltig. Reines Methylanilin, durch Jodmethyl aus toluidinfreiem Anilin dargestellt, oder mit Sorgfalt aus dem im Grossen gewonnenen Producte herausfractionirt, und in gleicher Weise reines Dimethylanilin, aus der letzgenannten Quelle stammend, oder durch Destillation aus Trimethylphenylammoniumhydrat erhalten — Substanzen deren Reinheit überdies durch die Analyse festgestellt war — verwandeln sich bei der Oxydation in prachtvolle, violette Farbstoffe. Diese Farbstoffe entstehen mithin direct aus den Methylanilin, ohne dass sich Toluidin in irgend einer Form an der Reaction hätte betheiligen können, und es ist daher von verschiedener Seite die Frage aufgeworfen worden, ob die so gebildeten Violette mit den durch die Einwirkung von Jodmethyl auf Rosanilin erhaltenen trotzdem identisch seien.

Eine Antwort auf diese Frage konnte nur durch die Analyse und

---

[1]) Hofmann u. Martius, diese Berichte IV. 742.

eine sorgfältige Vergleichung der Eigenschaften der auf beiden Wegen gewonnenen Producte erzielt werden.

Der bisher genauer studirten Methylabkömmlinge des Rosanilins sind drei, nämlich

das Monojodmethylat $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3, CH_3I$
„ Dijodmethylat . $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3, 2CH_3I$
„ Trijodmethylat $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3, 3CH_3I$

Diese drei Körper bilden sich stets nebeneinder, wenn Rosanilin in geeigneter Weise mit Jodmethyl behandelt wird, aber je nach den Bedingungen unter denen man arbeitet, in sehr verschiedener Menge.

Von diesen dreien ist der letztgenannte durch seine Schwerlöslichkeit und durch sein Krystallisationsbestreben besonders ausgezeichnet; er konnte mithin jedenfalls am leichtesten im Zustande vollkommener Reinheit erhalten werden. Wir hatten, Hr. Girard[1]) und ich, diesen Körper zuerst bei der Umbildung des Grüns in alkoholischer Lösung unter Druck beobachtet, ich habe jetzt gefunden, dass er sich viel leichter und schneller aus dem Rosanilin direct darstellen lässt.

Die Existenz unter den Producten der Einwirkung des Jodmethyls auf das Rosanilin von drei bemerkenswerthen, in nächster Beziehung zu einander stehenden Verbindungen, — die beiden Terminalen violett, die Zwischenstufe grün, — die Umwandlungen dieser Körper, endlich die charakteristischen Eigenschaften des Trijodmethylats boten der Anhaltspunkte genug, um die oben aufgeworfene Frage zu beantworten.

Versuche, die Aufgabe durch Erforschung der im Handel vorkommenden Methylanilinviolette zu lösen, haben, wie dies auch kaum anders zu erwarten war, zu durchschlagenden Ergebnissen nicht geführt. Die Untersuchung einiger solcher Handelsproducte, welche der Natur der Sache nach zumeist Gemenge darstellen, hat gleichwohl Zahlen geliefert, welche am Schlusse dieser Abhandlung eine Stelle finden sollen.

Um die wahre Natur der aus dem Methylanilin entstehenden violetten Farbstoffe mit Sicherheit festzustellen, musste man von einer chemisch reinen Verbindung ausgehen, und man hatte daher die Wahl, entweder an das Monomethylanilin oder das Dimethylanilin heranzutreten.

Nimmt man an, dass sich in diesen Processen, gerade so wie bei der Oxydation einer Mischung von Anilin und Toluidin, von drei Moleculen Monamin unter Aufnahme von drei Atomen Sauerstoff zwei Molecule Wasser abspalten, so musste aus dem Monomethylanilin das Hydrat des Monomethylrosanilins,

$$3C_7H_9N + 3O - 2H_2O = C_{21}H_{23}N_3O$$
$$= C_{20}H_{15}(CH_3)N_3 . H_2O,$$

[1]) Hofmann und Girard, diese Berichte II, 446.

aus dem Dimethylanilin das Methylhydrat des trimethylirten Rosanilins entstehen:

$$3C_8H_{11}N + 3O - 2H_2O = C_{24}H_{29}N_3O$$
$$= C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . CH_3 . HO$$

Der Umstand, dass man bei Behandlung des Dimethylanilins erwarten durfte, alsbald auf einen der Körper zu stossen, welche aus dem Rosanilin durch directe Methylirung bereits dargestellt worden sind, hat mich veranlasst, das Dimethylanilin als Träger der Untersuchung zu wählen.

Das zu den Versuchen verwendete Dimethylanilin war in den Werkstätten der HH. Martius und Mendelssohn-Bartholdy von Hrn. G. Krell mit besonderer Sorgfalt dargestellt worden. Es siedete constant bei 192° und seine Reinheit war noch überdies durch eine bei früherer Gelegenheit[1]) bereits angeführte Analyse constatirt worden.

Die Oxydation des Methylanilins lässt sich auf die verschiedenste Weise bewerkstelligen, und es ist bekanntlich in dem Poirrier-Chappat'schen Patente eine fast Besorgniss erregende Anzahl von Methoden angegeben, von denen jedoch nur verhältnissmässig wenige in der Praxis Eingang gefunden haben dürften. Für die Darstellung des violetten Farbstoffs, welcher zu den auf den folgenden Blättern beschriebenen Versuchen gedient hat, sind vorzugsweise zwei Wege eingeschlagen worden, welche, wie man mir mitgetheilt hat, in mehrfacher Modificirung auch für die fabrikmässige Gewinnung benutzt werden.

1) Oxydation des Dimethylanilins mit Kaliumchlorat und Kupfervitriol. 10 Th. Dimethylanilin werden mit 1 Th. Kaliumchlorat, 2 Th. Kupfervitriol und 100 Th. weissen Sandes zu einer homogenen Masse zerrieben und diese letztere alsdann in einer Retorte mehrere Tage lang auf dem Wasserbade erhitzt. Während dieses Processes destillirt eine nicht unerhebliche Menge von Anilin und Wasser über. Der in der Reaction gebildete Farbstoff kann mit Wasser, Alkohol oder Salzsäure ausgezogen werden. Zur Erschöpfung der Masse mit Wasser bedarf es tagelangen Kochens, bei Anwendung von Alkohol ist die Operation in mehreren Stunden vollendet. Mit Salzsäure erfolgt der Auszug noch rascher, allein es gehen alsdann fremde Substanzen in Lösung, welche die Reinheit des erzielten Farbstoffs beeinträchtigen. Für den vorliegenden Zweck wurde in der Regel das zweite Lösungsmittel in Anwendung gebracht, die alkoholische Lösung ohne Weiteres zur Trockne verdampft und der Rückstand je nach dem vorzunehmenden Versuche weiter gereinigt.

2) Oxydation des Dimethylanilins mit Kupfernitrat und Kochsalz.

---

[1]) Diese Berichte V, 706.

Bei diesem Verfahren werden 10 Th. Dimethylanilin mit einer Lösung von 2 Th. Kochsalz und 3 Th. krystallisirtem Kupfernitrat in 1 Th. Wasser gemischt und alsdann mit 100 Th. weissen Sandes aufs sorgfältigste zu einer homogenen Masse zerrieben, welche nach Verlauf einer Stunde mit 2 Th. Eisessig versetzt, und von Neuem durchgearbeitet wird. Nach weiteren zwei bis drei Stunden ist die Masse zu einem steifen Brei geworden, welcher nunmehr, in flache Kuchen geformt, 48 Stunden lang bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet wird.

Aus den getrockneten Kuchen kann der Farbstoff auf verschiedenerlei Weise, am zweckmässigsten wohl mit Hülfe einer Lösung von Schwefelnatrium, ausgezogen werden. Zu dem Ende wird die broncefarbige Masse, nach dem Zerreiben, mit einer starken Lösung von Natriumsulfid übergossen — 10 Th. trocknen Reactionsproductes bedürfen etwa 1 Th. einer aus Schwefel und Natronhydrat dargestellten Schwefelleberlösung von 1.162 Vol. Gew. — und alsdann dreimal hintereinander mit dem 6—8fachen Gewichte kalten Wassers ausgezogen Um den noch immer farbstoffreichen Rückstand noch weiter zu erschöpfen, behandelt man ihn, nachdem die letzte kalte Lauge abgegossen worden ist, mit dem 10fachen Gewichte siedenden Wassers, welchem man etwa ½ pCt. gewöhnlicher Salzsäure zugesetzt hat. Wie lange man koche und wie fleissig man umrühre, es gelingt kaum, den ganzen Gehalt an Farbstoff zu entfernen. Immer wird durch dieses Auskochen noch eine erhebliche Menge gewonnen. Sämmtliche Auszüge werden nun vereint und nach dem Filtriren mit einem Ueberschusse gesättigter Kochsalzlösung gefällt.

Der violette Farbstoff, welcher sich durch die Oxydation des Dimethylanilins bildet, ob nach der einen, ob nach der andern Methode dargestellt, besteht — genau wie es im Sinne der Theorie zu erwarten war — im Wesentlichen aus einer Substanz, welche die Zusammensetzung des Methylchlorhydrats des Trimethylrosanilins besitzt.

Methylhydrat des Trimethylrosanilins. Zur Darstellung der freien Base wird das wie oben erwähnt gewonnene Rohproduct, behufs weiterer Reinigung, 3 bis 4mal in Wasser gelöst, filtrirt und mit Kochsalz ausgesalzen, und eine verdünnte Lösung desselben schliesslich in eine Natronlösung gegossen. Es scheidet sich ein blauer schwach krystallinischer Niederschlag aus, welcher sich durch Waschen mit Wasser und Pressen zwischen Fliesspapier vom Alkali befreien lässt. Beim Trocknen tritt die krystallinische Beschaffenheit, immer noch schwach, aber etwas deutlicher hervor. Die Violettbase bildet im trocknen Zustande ein röthbraunes Pulver, welches in Wasser und Aether unlöslich ist, sich dagegen in Alkohol mit schön violetter Farbe auflöst; auch von verdünnten Säuren wird die Base mit Leich-

tigkeit aufgenommen. Die so gebildeten Salze werden durch Ammoniak nicht zerlegt.

Da die Violettbase in Wasser schmilzt, so wurde sie für die Analyse im Wasserbade getrocknet. Die gefundenen Zahlen entsprechen der Formel

$$C_{24}H_{29}N_3O = C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . CH_3 . HO$$

	Theorie.		Versuch. I.	II.	III.	IV.	V.
C_{24}	288	76.80	75.37	76.28	76.80	—	—
H_{29}	29	7.73	7.69	7.68	7.96	—	—
N_3	42	11.20	—	—	—	11.11	10.92
O	16	4.27	—	—	—	—	—
	375	100.00					

Die erwähnten Stickstoffbestimmungen wurden nach der volumetrischen Methode ausgeführt.

Jodmethylat des Trimethylrosanilins. Löst man die eben beschriebene Base in wenig Alkohol und versetzt die Flüssigkeit mit Jodwasserstoffsäure und Wasser, so scheidet sich die Jodverbindung alsbald in ausserordentlich kleinen, unter dem Mikroskop immerhin noch deutlich erkennbaren Nadeln aus. Dieselben sind in Alkohol und Wasser nur schwierig löslich; beim häufigen Umkrystallisiren aus dem erstgenannten Lösungsmittel scheint sich das Jodmethylat zu zerlegen, indem gleichzeitig eine schwerer lösliche Verbindung gebildet wird, welche letztere einen mit der Zahl der Krystallisationen wachsenden Kohlenstoffgehalt zeigt. Die folgenden Analysen I—IV beziehen sich auf die wie oben angegeben dargestellten aber nicht umkrystallisirten Substanzen, für Analyse V wurde die Verbindung angewendet wie sie auf directen Zusatz von Jodwasserstoffsäure zur Lösung des Chlormethylats ausfällt. Der Ursprung der zu Analyse VI verwendeten Substanz wird weiter unten noch näher bezeichnet werden. Sämmtliche Präparate waren bei 100° getrocknet. Die Stickstoffbestimmung wurde volumetrisch gemacht; Jodbestimmung III durch Digestion der Verbindung mit frischgefälltem Silberchlorid und Ermittelung des in Lösung befindlichen Chlors, Jodbestimmungen IV und V durch Verbrennung mit Salpetersäure in Gegenwart von Silbernitrat. Der Formel

$$C_{24}H_{28}N_3I = C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . CH_3I$$

gehören folgende Werthe an.

	Theorie.		Versuch. I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{24}	288	59.38	59.36	—	—	—	—	—
H_{28}	28	5.77	5.93	—	—	—	—	—
N^3	42	8.66	—	8.8	—	—	—	—
I	127	26.19	—	—	26.91	26.01	26.56	26.39
	485	100.00						

Zur Vergleichung mögen hier die Zahlen eingefügt werden, welche bei der Analyse der aus Rosanilin dargestellten Verbindung erhalten wurden, wobei bemerkt werde, dass sich die Analysen VII bis XI auf Substanzen beziehen, welche durch Erhitzen von Jodgrün aus Rosanilin auf 100° erhalten wurden. Analyse XII hat auf die durch Erhitzen von Jodgrün in alkoholischer Lösung unter Druck entstandene Verbindung, Analyse XIII endlich auf ein direct durch die Einwirkung von Jodmethyl auf Rosanilin erhaltenes Product Bezug.

	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.	XIII.
Kohlenstoff	59.75	—	—	—	—	—	—
Wasserstoff	6.00	—	—	—	—	—	—
Jod . . .	—	25.97	26.25	26.20	26.57	27.01	26.52

Methylpicrat des Trimethylrosanilins. Für die Darstellung dieses Salzes wird ein Ueberschuss der Base mit Alkohol zum Sieden erhitzt, die abfiltrirte Lösung alsdann mit einem Dritttheile ihres Volums kochenden Wassers vermischt und mit einer alkoholischen Picrinsäurelösung versetzt. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich das Picrat in schönen broncefarbenen Nadeln ab, die sich leicht in siedendem und etwas weniger leicht in kaltem Alkohol lösen. In heissem Wasser sind sie wenig löslich, in kaltem fast unlöslich. Gut ausgebildete Krystalle werden nur aus wässrigem Alkohol erhalten. Das Methylpicrat zerlegt sich, ebenso wie das Jodmethylat, beim Umkrystallisiren. Unter Abscheidung von Picrinsäure entstehen kohlenstoffreichere Verbindungen. Will man umkrystallisiren, so muss dies aus wässrig-alkoholischer Picrinsäurelösung geschehen. Für die Analyse wurden die so erhaltenen Krystalle bei 100° getrocknet.

Die Formel

$$C_{30}H_{30}N_6O_7 = C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . CH_3 . C_6H_2(NO_2)_3O$$

verlangt

	Theorie.	Versuch. I.	Versuch. II.
Kohlenstoff	61.43	62.12	61.68
Wasserstoff	5.13	4.47	5.39

Die für Analyse I. angewendete Substanz war wie oben angegeben dargestellt; der Ursprung des Präparats für Analyse II. wird weiter unten erwähnt werden.

Leukoverbindung, dem Methylhydrat des Trimethylrosanilins entsprechend. Lässt man eine Lösung der Violettbase in einem Ueberschusse von alkoholischem Schwefelammonium einige Stunden lang unter Druck bei 100° digeriren, so scheiden sich beim Erkalten der Flüssigkeit abgeplattete Nadeln aus, welche man abfiltrirt, mit Alkohol wäscht und zwischen Fliesspapier abpresst. Um sie vollständig zu

reinigen, wird die Base in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst, und die mit einer zur völligen Neutralisation unzureichenden Menge Ammoniak versetzte Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, wobei sich fremde Beimengungen als schwarze geschmolzene Masse auf der Oberfläche ausscheiden. Beim Uebersättigen der abfiltrirten Lösung mit Ammoniak fällt die Leukobase als eine weisse verfilzte Masse, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird. Grosse breitgedrückte Krystallnadeln, welche beim Trocknen einen Stich ins Violette annehmen, in kaltem sowohl als in heissem Wasser nur wenig löslich sind, leicht löslich in Alkohol und Aether, zumal beim Erwärmen. Für die Analyse wurde die Base bei 100° getrocknet.

Durch die Einwirkung von Reductionsmitteln können sich aus der Base

$$C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . CH_3 . HO,$$

je nachdem man annimmt, dass sich während der Reduction Wasser oder Methylalkohol abspaltet, die beiden Leukokörper

$$C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . CH_3H \text{ oder}$$
$$C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . H_2$$

bilden. Die Analyse erlaubt kaum zwischen diesen beiden Formeln zu entscheiden, wie folgende Zahlen zeigen

	Theorie.			Theorie.		Versuch.		
						I.	II.	III.
C_{24}	288	80.22	C_{23}	276	80.00	79.88	80.12	81.22
H_{29}	29	8.08	H_{27}	27	7.82	8.30	8.68	8.46
N_3	42	11.70	N_3	42	12.80	—	—	—
	359	100.00		245	100.00			

Die hohen Wasserstoffprocente, welche die Analyse ergeben hat, dürften für die erste Formel sprechen. Dass der bei der Bildung von Leukoverbindungen sich anlegende Wasserstoff durch die Methylgruppe ersetzt werden kann, ist überdiess durch die Bildung des sogenannten octomethylirten Leukanilins zur Genüge erhärtet.

Die aus dem Methylhydrat des Trimethylrosanilins entstehende Leukobase ist ein dreisäuriges Triamin, wie sich aus der Untersuchung des Platinsalzes unzweifelhaft ergiebt.

Die verdünnte salzsaure Lösung der Base wird durch Platinchlorid nicht gefällt; beim Stehen über Schwefelsäure setzt die Flüssigkeit grosse dicke Prismen ab, welche durch Waschen mit verdünnter Salzsäure von der anhängenden Mutterlauge befreit werden können. Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen eine weitere Ausbeute weniger gut ausgebildeter Krystalle. Versetzt man die concentrirte salzsaure Lösung der Base mit Platinchlorid, so entsteht ein amorpher gelber Niederschlag, der sich aber schnell in concentrisch gruppirte Krystallnadeln verwandelt. Das Salz enthält

$$C_{48}H_{64}N_6Pt_3Cl_{18} = 2\,[C_{24}H_{29}N_3\ \ 3HCl]\,3PtCl_4$$

	Theorie.	Versuch.
Platin	30.28	30.48

Die Analyse der im Vorstehenden beschriebenen Körper, der Base, des Jodwasserstoffsäure- und des pikrinsauren Salzes, sowie der Leukoverbindung fixiren in unzweideutiger Weise die Zusammensetzung des durch Oxydation aus dem Dimethylanilin erzeugten Farbstoffs. Dieselbe stimmt mit derjenigen eines Körpers, welcher durch directe Einwirkung von Jodmethyl auf Rosanilin, zumal aber durch Erhitzen des aus dem Rosanilin gebildeten Dijodmethylats (Jodgrüns) entsteht. Sind die auf beiden Wegen gewonnenen Verbindungen isomer oder identisch? Wäre der hier in Frage stehende violette Farbstoff nicht aus reinem Dimethylanilin, sondern aus einer Mischung von etwa 1 Mol. Dimethylanilin und 2 Mol. Methyltoluidin entstanden, man würde, bei völliger Uebereinstimmung der Eigenschaften beider Substanzen, diese Frage kaum aufgeworfen haben. Da nun aber das letztgenannte Aggregat von Moleculen dieselbe Anzahl von Methylgruppen aufzuweisen hat, welche auch in 3 Mol. Dimethylanilin vorhanden sind, so können irgend welche Zweifel hinsichtlich der Identität der beiden Verbindungen einzig und allein in dem Bedenken wurzeln, dass diese Methylgruppen den beiden Molecularcomplexen in wesentlich verschiedener Weise eingefügt sind, dass sie in dem Dimethylanilin ausschliesslich in dem Amintlügel stehen, während sie sich in dem Methyltoluidin, gleichartig auf Benzol- und Ammoniakhälfte vertheilen. Zur Beschwichtigung dieser Bedenken darf ich aber wohl an die Versuche über Synthese aromatischer Monamine durch Atomwanderung im Molecule erinnern, von denen die Gesellschaft vor einigen Monaten Kenntniss genommen hat [1]). Wenn diese Versuche gezeigt haben, dass unter dem Einflusse höherer Temperatur die Methylgruppen, eine um die andere, aus dem Ammoniakfragmente des Moleculs in den Benzolkern übertreten, so wird man die Annahme kaum beanstanden wollen, dass auch bei der gewaltsamen Erschütterung, welche die Methylanilinmolecule durch die Oxydation erfahren, eine ähnliche Methylwanderung stattfinden könne.

Welchen Werth man aber auch diesen speculativen Auffassungen beilegen mag, für die Entscheidung der Frage konnten weitere experimentale Argumente beigebracht werden. War das aus Methylanilin gewonnene mit dem aus Rosanilin entstehenden Violett identisch, so musste es sich durch weitere Zufuhr vom Jodmethyl zunächst in das grüne Dijodmethylat, und schliesslich in das prachtvoll krystallisirende, charakterische violette Trijodmethylat verwandeln.

---

[1]) Hofmann, Diese Berichte V, 704.

Die nach dieser Richtung hin angestellten Versuche haben ein unzweideutiges Ergebniss geliefert.

Wird ein Gemenge von 3 Th. des oben (S. 359) erwähnten, aus Dimethylanilin dargestellten violetten Monojodmethylats und 2 Th. Jodmethyl (ungefähr 1 Mol. des ersteren und 2 Mol. des letzteren) mit einer zur Lösung hinreichenden Menge Methylalkohol übergossen und die Flüssigkeit alsdann in Glasröhren 4 Stunden lang auf 115—120° erhitzt, so zeigt sich die tief-violett, mit einem Stich ins Blaugrüne gefärbte Lösung nach dem Erkalten von einer prachtvollen Krystallisation wohl ausgebildeter grünbrauner, metallisch glänzender Nadeln durchsetzt, welche nur abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen zu werden brauchen, um als das chemisch reine Trijodmethylat erkannt zu werden. Dass die Mutterlauge eine reichliche Menge Dijodmethylats, (Jodgrüns) enthalte, ergiebt sich alsbald, wenn man die Flüssigkeit mit Wasser mischt und auf Fliesspapier giesst. Augenblicklich umrandet sich die von der Flüssigkeit direct benetzte violette Stelle mit einem breiten Saum des schönsten Grüns. Noch eleganter gestaltet sich der Versuch, wenn man die mit Wasser versetzte Lösung mit Amylalkohol schüttelt. Sobald sich die beiden Flüssigkeiten wieder geschieden haben, schwimmt scharf gesondert eine amylalkoholische Schicht von Jodgrün auf der wässrigen Lösung violetter Farbstoffe.

Dijodmethylat. Um die Bildung dieser Verbindung aus dem Methylanilin-violett durch eine Zahl zu constatiren, wurde die oben erwähnte Mutterlauge, welche neben unverwandeltem Monojodmethylat nur kleine Mengen des Trijodmethylats enthält, zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade erwärmt, und dann mit einer reichlichen Menge von Wasser gemischt. Die grüne Lösung wurde alsdann mit einer wässrigen Lösung von Picrinsäure gefällt, und der Niederschlag mehrfach aus einer verdünnten alkoholischen Picrinsäurelösung umkrystallisirt. Auf diese Weise wurden die mir wohlbekannten, gelbgrünes Licht durchlassenden, kupferrothes Licht reflectirenden Prismen des *Dimethylpicrats* erhalten. Der Formel

$$C_{37}H_{35}N_9O_{14} = C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . 2[CH_3 . C_6H_2(NO_2)_3O]$$

entsprechen folgende Werthe, welche ich mit den Analysen der nach beiden Methoden gewonnenen Präparate zusammenstelle.

	Theorie.	Versuch. Aus Methylanilin abstammend.	Aus Rosanilin abstammend.		
		I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	53.55	54.13	54.10	53.81	53.74
Wasserstoff	4.22	4.65	4.75	4.66	4.50

Bei dem Maasstabe, auf den sich meine Versuche naturgemäss beschränken mussten, war keine Aussicht vorhanden, das Dijod-

methylat selbst im reinen Zustande zu erhalten. Unter diesen Umständen war es mir eine Freude, dass sich Hr. Dr. H. Buff, dem die Hülfsmittel eines grossen industriellen Etablissements zur Verfügung stehen, in liebenswürdigster Weise dieser Aufgabe hat unterziehen wollen. Das mir übersendete, etwa 50 Grm. wiegende, vollendet krystallisirte Präparat, welches aus chemisch reinem Dimethylanilin dargestellt war, zeigte alle Eigenschaften des aus Rosanilin gewonnenen. Es wurden aber gleichwohl noch einige analytische Bestimmungen mit der über Schwefelsäure getrockneten Substanz ausgeführt, welche ich mit den theoretischen Werthen der Formel

$$C_{25}H_{33}N_3OI_2 = C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . 2CH_3I . H_2O,$$

sowie einigen bei Gelegenheit der mit Hrn. C. Girard gemeinschaftlich ausgeführten Arbeit erhaltenen, noch nicht veröffentlichten Zahlen zusammenstelle.

	Theorie.		Versuch. Aus Rosanilin stammend.					Aus Methylanilin stammend.
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{25}	300	46.51	46.60	46.47	—	—	—	—
H_{33}	33	5.11	5.30	5.52	—	—	—	—
N_3	42	6.52	—	—	—	—	—	—
O	16	2.48	—	—	—	—	—	—
I_2	254	39.38	—	—	39.25	39.37	39.46	38.80
	645	100.00.						

Einer Temperatur von 100° ausgesetzt, verwandelt sich das aus Methylanilin erhaltene, gerade so wie das aus Rosanilin entstandene Grün in das violette Monjodmethylat. Die oben (S. 359) mitgetheilte Analyse VI bezieht sich auf das Umwandlungsproduct des aus Methylanilin entstandenen Grüns. Ueberdies wurde auch noch der Gewichtsverlust bestimmt, welchen das schwefelsäure-trockne Jodgrün bei seinem Uebergang in Monojodmethylat erleidet.

	Theorie.	Grün aus Methylanilin. I.	Grün aus Rosanilin. II.	III.
Verlust	24.80	24.61	24.71	24.83

Trijodmethylat. Es blieb nunmehr nur noch übrig auch das aus dem Methylanilin abstammende Trijodmethylat durch die Analyse mit dem aus dem Rosanilin gewonnenen zu identificiren. Es wurde bereits oben erwähnt, dass sich diese schöne Verbindung mit Leichtigkeit durch die directe Einwirkung des Jodmethyls auf das Rosanilin darstellen lässt. Da ich mich in letzter Zeit mit dieser Darstellung zum Oefteren beschäftigt habe, so mögen einige Erfahrungen, welche gesammelt wurden, an dieser Stelle miteinfliessen. Eine ganz gute Ausbeute wird erhalten, wenn eine Mischung von 10 Th. Rosanilinbase, 12 Th. Jodmethyl und 20 Th. Methylalkohol — sämmtliche Substanzen

möglichst rein — in einem emaillirten Autoclaven 3 bis 4 Stunden lang einer 115° nicht übersteigenden Temperatur ausgesetzt wird [1]). Beim Oeffnen des Autoclaven entweicht eine reichliche Menge von Methyläther, und die ausgegossene Flüssigkeit ist in der Regel schon mit schönen Krystallen durchzogen. Versetzt man die Flüssigkeit nach dem Abdestilliren des Methyljodids mit Alkohol, so erscheint bald eine zweite Krystallisation, allein noch wochenlang fährt die fast syrupdick gewordene Flüssigkeit fort Krystalle abzusetzen. Die Krystalle brauchen nur einmal umkrystallisirt zu werden um völlig rein zu sein; es sind braungrüne, metallisch schillernde, halbcentimeter lange Nadeln, welche in Wasser und Aether unlöslich sind, und in erheblicher Menge nur von siedendem Alkohol gelöst werden. Diese Krystalle lassen sich in keinerlei Weise von dem Trijodmethylat unterscheiden, welches, wie bereits oben erwähnt, durch Einwirkung von Jodmethyl auf das aus Dimethylanilin stammende Monojodmethylat erhalten wird.

Den Werthen, welche der Formel

$$C_{26}H_{34}N_3I_3 = C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . 3CH_3I$$

entsprechen, stelle ich die Versuchszahlen gegenüber, welche bei der Analyse von, aus sehr verschiedener Quelle stammenden Präparaten gewonnen wurden.

	Theorie.		Versuch. Aus Methylanilin nach Umwandlung in Monojodmethylat.		
			I.	II.	III.
C_{26}	312	40.57	40.38	—	—
H_{34}	34	4.42	4.55	—	—
N_3	42	5.47	—	—	—
I_3	381	49.54	—	49.43	50.07.
	769	100.00			

	Aus Rosanilin.								
			direct.				Nach Umwandlung in Dijodmethylat.	Nach Umwandlung in Monojodmethylat.	
	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
Kohlenstoff	40.42	40.66	—	—	—	—	40.16	—	—
Wasserstoff	4.23	4.30	—	—	—	—	4.42	—	—
Jod	—	—	49.51	49.70	49.51	49.20	—	49.49	48.8

[1]) Wird zu stark erhitzt, so enthalten die Digestionsröhren oft gar keinen Farbstoff mehr. Die ganze Menge des Rosanilins ist in das sogenannte octomethylirte Leukanilin übergegangen. In einem Versuche hatte sich eine erhebliche Quantität dieser Verbindung als Nebenproduct gebildet. Die in der Farbstofflösung alsbald erscheinenden, in Alkohol und Aether schwer löslichen, weissen Krystalle konnten durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht rein erhalten werden und zeigten unter der Luftpumpe getrocknet die Zusammensetzung

$$C_{28}H_{40}N_3I_3 = C_{20}H_{16}(CH_3)_5N_3 . 3CH_3I$$

	Theorie.	Versuch.
Jod	47.68	47.59

Noch mögen hier einige die Geschichte des Trijodmethylas vervollständigende Bemerkungen eine Stelle finden.

Versuche, das dem Trijodmethylat entsprechende Trimethylpicrat darzustellen, sind fehlgeschlagen. Beim Vermischen einer alkoholischen Lösung des ersteren mit einer Lösung von Picrinsäure in Alkohol entstanden die schönen Nadeln des Monomethylpicrats. Die oben bei der Beschreibung dieser Salze unter II. angeführte Analyse bezieht sich auf ein so gewonnenes Präparat. Eben so wenig hat die Behandlung des Trijodmethylats mit Silberpicrat die gesuchte Verbindung geliefert.

Eine ähnliche Umwandlung der Tri- in die Monoverbindung scheint bei Reduction des Trijodmethylats zu erfolgen. Digerirt man das schönkrystallisirte Jodid einige Stunden lang mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium und reinigt das Reductionsproduct auf die oben angegebene Weise, so erhält man eine Verbindung, welche in ihren Eigenschaften vollständig mit der aus dem Monojodmethylat gewonnenen übereinstimmt. Die Formel

$$C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . CH_3H$$

verlangt

	Theorie.	Versuch. I.	Versuch. II.
Kohlenstoff	80.22	80.42	80.56
Wasserstoff	8.08	8.61	3.23

Das Trijodmethylat verträgt eine Temperatur von 130° ohne sich zu verändern. Wird aber die Temperatur auf 150 bis 160° gesteigert, so entweicht langsam aber continuirlich Jodmethyl. Nach vierzehntägigen Erhitzen hatte das Trijodmethylat (aus Rosanilin dargestellt) 37.4 pCt. verloren; beim Uebergang in das Monojodmethylat hätten 36.93 pCt. entweichen müssen.

Aus den auf den vorstehenden Blättern mitgetheilten, vergleichenden Untersuchungen ziehe ich den Schluss, dass die aus dem Dimethylanilin durch Oxydation hervorgehenden violetten Farbstoffe mit den durch Methylirung des Rosanilins gebildeten identisch sind.

Untersuchung einiger fabrikmässig gewonnenen Methylviolette.

In einem früheren Paragraphen dieses Aufsatzes ist bereits erwähnt worden, dass im Verlaufe der Arbeit auch verschiedene violette Farbstoffe untersucht worden sind, wie sie im Handel vorkommen. Es gelingt nur schwierig aus diesen Producten reine Verbindungen zu gewinnen, welche analysirt werden können. Ein Paar Zahlenresultate, welche hier noch folgen sollen, mögen gleichwohl dazu

dienen, die fabrikmässig dargestellten Producte mit einigen der von mir analysirten Verbindungen zu identificiren.

Jodmethylat. Analysen I und II beziehen sich auf eine Verbindung, welche aus einem von der Firma Clavel in Basel, angeblich nach dem Verfahren von Poirrier und Chappat fabricirten Farbstoff gewonnen war. Das Handelsproduct war mit Alkali behandelt, die sorgfältig ausgewaschene Base in alkoholischer Lösung mit Jodwasserstoffsäure gefällt und das rohe Salz aus siedendem Wasser, in dem es ausserordentlich schwer löslich ist, umkrystallisirt worden. Es bildet ein schwach krystallinisches Pulver, welches bei 100° getrocknet ward. Für die Analysen III, IV und V ist ein Violett verwendet worden, welches aus der Tillmann'schen Fabrik in Crefeld stammte. Es war von Hrn. Dr. H. Buff, nach dem gewöhnlichen in den Werkstätten der Fabrik eingehaltenen Verfahren durch Behandlung von Rosanilin mit Jodmethyl gewonnen worden. Ich erhielt es als Jodid. Für die Analyse wurde der mit kaltem Wasser gewaschene Farbstoff einfach aus siedendem Wasser umkrystallisirt und das krystallinische Pulver bei 130° getrocknet.

	Theorie.		Versuch.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{24}	288	59.38	59.92	60.20	—	—	—
H_{28}	28	5.77	6.13	6.09	—	—	—
N_3	42	8.66	—	—	—	—	—
I	127	26.19	—	—	25.8	26.2	26.13
	485.	100.00					

Picrat. Das analysirte Salz war aus dem Clavel'schen Violett dargestellt worden. Zu diesem Ende hatte man eine Lösung der gereinigten Base in Alkohol mit alkoholischer Pikrinsäurelösung versetzt und die Flüssigkeit mit heissem Wasser gemischt. Es waren gut ausgebildete Nadeln entstanden, welche bei 100° getrocknet wurden. Dem Methylpikrat entsprechen

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	61.43	61.99
Wasserstoff	5.13	5.54

Noch will ich hier anhangsweise des Verhaltens gedenken, welches die Base sowohl des Baseler als des Crefelder Violett gegen Platinchlorid zeigt. Versetzt man die tief-gelbe Lösung der Base in rauchender Salzsäure mit concentrirter Platinlösung, so entsteht eine verhältnissmässig geringe braune amorphe Fällung, welche man abfiltrirt. Das Filtrat liefert beim Abdampfen auf dem Wasserbade prachtvolle, granatrothe, mehrere Centimeter lange abgeplattete Nadeln, welche sich aus rauchender Salzsäure umkrystallisiren lassen, bei Berührung mit Wasser und Alkohol aber unter Regeneration des violetten Farbstoffs alsbald

zersetzt werden. Es ist nicht leicht, diese Substanz trocken zu erhalten; bei 100° erleidet sie eine langsame Zersetzung.

Die Analyse der aus beiden Basen dargestellten Platinsalze hat nahezu übereinstimmende Resultate geliefert, welche aber nur annähernd auf die wahrscheinliche Formel

$$2\,[C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3 . CH_3Cl . 2HCl] . 3PtCl_4$$

hinweisen.

Leukokörper. Durch Behandlung des Crefelder Violetts mit Schwefelammonium und Reinigung des gebildeten Reductionsproductes nach dem in einem früheren Paragraphen beschriebenen Verfahren wurde ein wohlkrystallisirter Leukokörper erhalten. Die Eigenschaften desselben stimmten in jeder Beziehung mit denen der Leukoverbindung, welche das aus Dimethylanilin dargestellte Jodmethylat geliefert hatte. Der oben für diese Verbindung angenommenen Formel entsprechen folgende Zahlen:

	Theorie.	Versuch.
Kohlenstoff	80.22	79.94
Wasserstoff	8.08	7.62

Auffallend ist bei dieser Analyse der wesentlich hinter der Theorie zurückbleibende Wasserstoffgehalt; es soll deshalb diese Bestimmung gelegentlich noch einmal wiederholt werden.

---

112. Theodor Petersen: Zur Constitution der Benzolkörper.

(Eingegangen am 13. März.)

Andere, zumeist nicht aufschiebbare Arbeiten haben es mir während zweier Jahre nicht vergönnt, auf dem hochinteressanten Gebiete der substituirten Benzole, insbesondere der Nitrochlorphenole, grössere Studien vorzunehmen, in neuerer Zeit konnte der Gegenstand jedoch wieder aufgenommen werden.

Versuche, aus der bekannten Dichlorbenzoësäure Dichlorbenzol 1, 2 abzuscheiden, hatten bislang keinen günstigen Erfolg, sollen aber fortgesetzt werden. Einigermaassen befriedigt haben mich einige mit dem flüchtigen Nitrophenol angestellte Versuche. Das aus diesem Körper erhaltene amidirte, azotirte, nach Schmitt's Methode in Chloroplatinat und endlich in Chlorphenol übergeführte Produkt lieferte in der Kalischmelze weder Hydrochinon, noch Resorcin, gab vielmehr Reaction auf Brenzcatechin; übrigens wurde viel in der Schmelze zersetzt.

Ich hatte in einer früheren Abhandlung[1]) meine Ansichten über die Constitution der bekannten Nitrochlorphenole niedergelegt. Es

[1]) Diese Ber. III, 850. 1870.

liegt mir nun heute hauptsächlich ob, meine und Anderer frunere Arbeiten über diesen Gegenstand wesentlich zu verbessern und zu ergänzen.

Der Theorie nach sind 16 isomere Dinitrochlorphenole möglich. Im Jahre 1870 glaubte ich 5 derselben als bekannt annehmen zu müssen; Näheres zu erfahren, auch deren Verhältniss zur Pikrinsäure kennen zu lernen, erschien mir vor Allem wünschenswerth. Inzwischen erkannte Griess seinen Körper von 103° Schm. als eigenthümlich nicht mehr an[1]), Armstrong fand überdies, dass es Faust und Saame's bei 111° schmelzendes Dinitrochlorphenol gewesen. Auch die Arbeit von Stenhouse hat Armstrong[2]) wiederholt, das bei der Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure entstehende Dinitrochlorphenol von angeblich 103° Schm. jedoch als verschieden von dem soeben erwähnten und eigenthümlich, auch als identisch mit einem bei 103° schmelzenden Körper, den er aus Dichlorphenolmetasulfonsäure erhielt, erachtet.

Ich habe die Einwirkung von Chlorjod auf Pikrinsäure, wie an anderem Orte näher beschrieben werden soll, ebenfalls studirt und gefunden, dass dabei hauptsächlich

1) Faust und Saame's Dinitrochlorphenol von 111° Schm. gebildet wird, was mich um so weniger überrascht hat, als Faust durch Reduction der Pikrinsäure zu Dinitramidophenol, Ueberführung desselben in die Diazoverbindung und Kochen mit Salzsäure vor einiger Zeit diesen Körper gewann.
2) Resultirt bei der Reaction eine gewisse, doch weit geringere Menge des Dubois'schen Dinitrochlorphenols (Schm. 81°).
3) Erhielt ich ein bei 110° schmelzendes chlor- und jodfreies nitrirtes Phenol, leider jedoch nur wenig davon. Sein in goldgelben, seidegläuzenden, in Wasser zien lich löslichen, wasserfreien Blättchen erscheinendes Kaliumsalz ergab den Kaliumgehalt des Kaliumpikrates. Nach dem Aufkochen mit Salpetersäure erfolgte Pikrinsäure aus der Flüssigkeit; es ist daher möglich, aber nicht wahrscheinlich, dass ein Isomeres derselben vorgelegen; es war wohl nur Pikrinsäure.

Das vermeintliche Dinitrochlorphenol von 103° Schm. existirt daher nicht. Ich traute nun aber meinen eigenen früheren Versuchen theilweise auch nicht, namentlich erschien mir in Folge einiger brieflichen Bemerkungen von Faust mein Dinitrochlorphenol von 69° Schm. verdächtig, ungeachtet der grossen äusseren Verschiedenheit mehrerer Salze von denen der bekannten Isomeren. Die Identität dieser Verbindung mit der Dubois'schen habe ich neuerdings er-

[1]) Briefliche Mittheilung.
[2]) Zeitschr. f. Chem. N. F. VII, 592.

kannt und dürfte vielleicht auch das angeblich bei 70° schmelzende Dinitrochlorphenol von Engelhardt und Latschinoff nur der letztere Körper gewesen sein. Auch das früher von mir beschriebene Nitrodichlorphenol von 106° Schm. muss ich zurückziehen. Nach wiederholtem Umkrystallisiren zeigten die Salze mehr und mehr den Charakter wie diejenigen des von Fischer beschriebenen Nitrodichlorphenols, und erreichte die abgeschiedene Säure allmählig beinahe den Schmelzpunkt von 122°. Bei diesen und ähnlichen Verbindungen genügen zuweilen sehr geringe fremdartige, zumal harzige Beimengungen, um den Charakter der Salze wesentlich zu verändern, hartnäckig anzuhaften und den Schmelzpunkt der Säure um viele Grade herabzudrücken. Man kann daher vor Fehlschlüssen nicht genug auf der Hut sein.

Die in den letzten Jahren bekannt gewordenen Untersuchungen über die substituirten Benzole haben manchen bisher dunklen Punkt aufgeklärt, doch blieb eine Reihe von Widersprüchen unerklärt. Meine letzte Arbeit über die Pikrinsäure gab mir willkommene Gelegenheit zu vergleichenden Betrachtungen, deren Resultate ich nunmehr in Kürze vortragen will.

Wählen wir zu dem Ende als Prüfsteine drei geeignete Körper aus, eine Benzolcarbonsäure, ein Phenol und ein in anderer Weise substituirtes Benzol, von welchen dreien Wichtiges bekannt ist, nämlich die Anissäure, welcher nach der üblichen Theorie unzweifelhaft die Parastellung 1,4 zukommt (Baeyer, Graebe, Hübner und Petermann), das Dinitrochlorphenol von 111° Schm., in welchem Cl und eine NO_2-Gruppe, wie aus den neueren Arbeiten zu schliessen, gleichmässig, d. i. 2,6 oder 3,5 gegen OH gestellt sein müssen (Faust, Petersen, Armstrong u. A.), endlich das bei 71° schmelzende Dinitrotoluol, welches nach den Versuchen von Beilstein und dessen Mitarbeitern CH_3 und eine NO_2-Gruppe ohne Zweifel in der Parastellung 1,4 enthält. Treten wir sogleich in nähere Bekanntschaft mit dem letzteren.

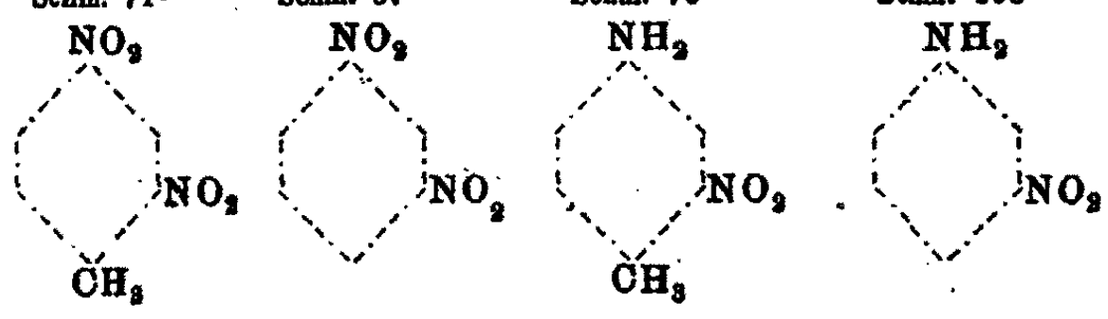
Von dem Toluol, dem Benzol bekanntlich im physikalischen und chemischen Verhalten äusserst ähnlich, sind Meta-, Ortho- und Paraderivate in Menge gekannt und zumeist gut untersucht. Toluol liefert beim Nitriren zunächst Metanitrotoluol (flüssig, Sied. 223°) und Paranitrotoluol (Schm. 54°, Sied. 237°), welches weiter leicht in Paranitrobenzoësäure 1,4 (Schm. 240°) übergeführt werden kann; die beiden Nitrotoluole gehen bei fortgesetztem Nitriren in ein und dasselbe Dinitrotoluol (Schm. 71°) über. Das dritte (Ortho-) Nitrotoluol (flüssig, Sied. 230°), bei 141° schmelzende Orthonitrobenzoësäure liefernd, wurde regelrecht aus Paranitrotoluol bezw. Paracettoluid dargestellt (Beilstein und Wilbrand, Beilstein und Kuhlberg,

Kekulé u. A.). Da nun die Orthonitrobenzoësäure, gleichwie die Orthobrom- und Oxybenzoësäure der Reihe der Isophtalsäure 1, 3 angehört (V. Meyer), so kann Metanitrotoluol[1]) nur 1, 2 sein.

Brembenzol zeigt kein anderes Verhalten gegen Salpetersäure als Methylbenzol. Beim Nitriren entstehen daraus zwei Nitrobrombenzole von 38° und 125° Schm. (Hübner und Alsberg). Beide liefern bei fortgesetztem Nitriren dasselbe Dinitrobrombenzol von 72° Schm. (Zincke und Sintenis), worin die beiden Nitrogruppen nicht benachbart sein können. Nach der schönen Beobachtung derselben beiden Chemiker derivirt nämlich von diesem Dinitrobrombenzol eben dasselbe und zwar das Hofmann'sche Phenylendiamin (Schm. 64°), wie aus nicht gebromtem wohlbekanntem Dinitrobenzol bezw. sogenanntem Paranitranilin (Schm. 108°). Dass aber dieses letztere mit dem Metanitroparatoluidin (CH_3 und NO_2 benachbart) von Beilstein und Kuhlberg correspondirt, also 1, 3 ist, folgt, wie mir scheint, aus deren Untersuchungen[2]) in überzeugender Weise. Das dem bei 108° schmelzenden Nitranilin entsprechende Nitrobrombenzol (Schm. 56°) ist daher 1, 3; die Constitution der beiden anderen Nitrobrombenzole liegt aber schon jetzt klar vor uns (1, 2 und 1, 4) und zwar wird dem bei 38° schmelzenden die Metastellung 1, 2, dem bei 125° schmelzenden die Parastellung 1, 4 zukommen, wofür der Beweis sogleich geführt werden soll.

Wenn Benzol nitrirt wird, verhält es sich genau wie Toluol und Brombenzol; die Seitenkette im Toluol fungirt wie ein Wasserstoff-Platz, ebenso das Brom im Brombenzol. Bei energischer Einwirkung von Salpetersäure auf Benzol resultirt das einzig bekannte Kekulé'sche Dinitrobenzol (Schm. 87°), dem Dinitrotoluol (Schm. 71°) ebenso ähnlich wie Benzol dem Toluol. Wenn aber jenes Dinitrotoluol ohne allen Zweifel 1, 2, 4 (CH_3 bei 1) constituirt ist, so muss Dinitrobenzol (Schm. 87°) 1, 3 und, da es nach Körner regelrecht Resorcin liefert, dieses ebenfalls 1, 3 sein. Die bisher allgemein übliche Vorstellung, beide Körper besässen die Parastellung 1, 4, war daher eine irrige.

Dinitrotoluol	Dinitrobenzol	Metanitroparatoluidin	Ortnonitranilin (früher Paranitranilin)
Schm. 71°	Schm. 87°	Schm. 78°	Schm. 108°



[1]) Die dritte (Meta-) Nitrobenzoësäure (Schm. 141°) wurde bekanntlich vor Kurzem von Beilstein und Kuhlberg aus Metanitrozimmtsäure erhalten.

[2]) Man vergleiche namentlich Ann. Chem. Pharm. 155, 15.

Gehen wir zunächst einen Augenblick zur Anissäure über. Aus Nitranissäure erhielt Salkowski beim Kochen mit Salpetersäure Dinitranisol, hieraus bei 175° schmelzendes Dinitranilin und weiter durch Eliminirung der NH_2-Gruppe das wohlbekannte Dinitrobenzol. Da nun die beiden Seitenketten der Anissäure gleichwie der Paraoxybenzoësäure sich in der Parastellung 1, 4 befinden, so muss Nitranissäure (OCH_3 bei 1 gedacht) 1, 2, 4, bei Einwirkung von Salpetersäure aber NO_2 an Stelle von CO_2H getreten sein. Die weitere Angabe Salkowski's[1]), bei Behandlung der Dinitranissäure mit Salpetersäure entstehe unter CO_2-Abspaltung dasselbe soeben erwähnte Dinitranisol, erscheint mir ungenau; ich vermuthe, dass bei dieser Reaction zuerst ein isomeres Dinitranisol (und zwar 1, 2, 6, OCH_3 bei 1) von ziemlich niedrigem Schmelzpunkt entsteht und darauf weiter Trinitranisol. Der genannte Forscher hatte möglicherweise ein Gemenge von dem zweiten Dinitranisol und Trinitranisol[2]) unter Händen von einem, dem des ersten Dinitranisols nahe liegenden Schmelzpunkte (87°).

Salkowski hat auch Nitranissäure mit Ammoniak in höherer Temperatur behandelt und regelrecht Nitroparamidobenzoësäure, darnach sowohl durch Entfernung der Amidogruppe Orthonitrobenzoësäure 1, 3, als auch durch Amidirung von NO_2 in der Nitroparamidobenzoësäure eine der Griess'schen Diamidobenzoësäuren (β) und aus letzterer durch CO_2-Abspaltung das Griess'sche Diamidobenzol (Schm. 99°) erhalten, welches daher nur 1, 2 sein kann. Gemäss den Beobachtungen von Meyer und Wurster liefern indessen zwei, nach Griess von gewöhnlicher 1, 3 Amidobenzoësäure derivirende Diamidobenzoësäuren (β und γ) dasselbe Diamidobenzol; die eine (β) ist daher 1, 3, 4 und die zweite (γ) 1, 2, 3 (CO_2H bei 1).

Das mit dem uns nunmehr wohlbekannten (α) Dinitrobrombenzol correspondirende Dinitranilin (Schm. 175°) ist 1, 2, 4, ebenso (NH_2, Br, Cl, OH immer bei 1 gedacht) das correspondirende Dinitrochlorbenzol von 50° Schm. und das von beiden durch Austausch von Br und Cl gegen OH derivirende (α) Dinitrophenol von 114° Schmelzp. (Jungfleisch, Clemm, Rudnew) zusammengesetzt. Dinitrophenol 1, 2, 4 entsteht aber durch NO_2-Einführung ebensowohl aus flüchtigem Nitrophenol (Schm. 45°) wie aus Orthonitrophenol (Schm. 110°); jenes muss daher nothwendigerweise 1, 2, dieses 1, 4 sein. Da ferner bei weiterem Nitriren jenes Dinitrophenols ebensolche Pikrinsäure erfolgt wie aus (β) Dinitrophenol von 64° Schm., welches neben dem andern Dinitrophenol beim weiteren Nitriren des flüchtigen Nitrophenols zu erhalten ist (Hübner

[1]) Diese Ber. V, 872.

[2]) Trinitranisol muss höher schmelzen, wie Cahours angiebt (60°), vermuthlich bei ungefähr 100°. Eine neuere Angabe ist mir nicht bekannt.

und Schneider), so geht hieraus unmittelbar der weitere Schluss hervor, dass Pikrinsäure 1, 2, 4, 6 constituirt ist, das zweite Dinitrophenol (β), beiläufig bemerkt, natürlicherweise 1, 2, 6.

Vor der weiteren Ausdehnung und Bekräftigung der soeben gezogenen Schlüsse möge nunmehr ein, um andere Argumente einfliessen zu lassen, oben schuldig gebliebener Beweis eintreten. Zincke und Sintenis haben neuestens dargethan, dass Nitrobrombenzol von 38° Schm. nach Ersetzung von Br durch NH_2 bei darauf folgender Amidirung das Griess'sche Phenylendiamin, wie wir gesehen haben, 1, 2 liefert. Das bei 38° schmelzende Nitrobrombenzol ist daher endgültig 1, 2, das bei 125° schmelzende 1, 4.

Von denselben beiden Körpern wird durch Einführung von OH gegen Br der leicht schmelzbare nach Walker und Zincke zu flüchtigem Nitrophenol (also 1, 2) der andere bei 125° schmelzende nach v. Richter's Versuchen zu Orthonitrophenol (also 1, 4). Die Constitution dieser beiden Nitrophenole steht daher ausser allem Zweifel. Das noch unbekannte dritte Nitrophenol, der richtige Orthokörper (1, 3), wird aus dem bei 56° schmelzenden Nitrobrombenzol wahrscheinlich leicht zu erhalten sein und bei nicht so hoher Temperatur schmelzen wie der Parakörper.

Aus dem bei 125° schmelzenden Nitrobrombenzol hat v. Richter auch regelrecht das feste Dibrombenzol (Schm. 89°) gewonnen. Die 1, 4 Constitution dieses Benzolkörpers, welchen V. Meyer bereits in Terephtalsäure überführte, kann jetzt nicht mehr angefochten werden. Mit dem 1, 4 Dibrombenzol correspondirt unzweifelhaft das feste Dichlorbenzol (Schm. 53°). Hieraus erhielt Jungfleisch ein Dinitrodichlorbenzol, welches nach Engelhardt und Latschinoff bei der Behandlung mit Alkalien leicht 1 Cl gegen OH austauscht, und so in das Dubois'sche Dinitrochlorphenol (Schm. 81°) übergeht, eben welches bekanntlich aus Orthochlorphenol (jetzt 1, 4) leicht dargestellt werden kann. Wenn Kekulé aus Phenolparasulfonsäure (jetzt 1, 3) vermittelst Phosphorsuperchlorid dasselbe bei 53° schmelzende Dichlorbenzol gewann, so erscheint mir das unter Berücksichtigung der in diesem Falle tief eingreifenden Reaction um so weniger auffallend, als gleichzeitig sogar Monochlorbenzol erhalten wird.[1])

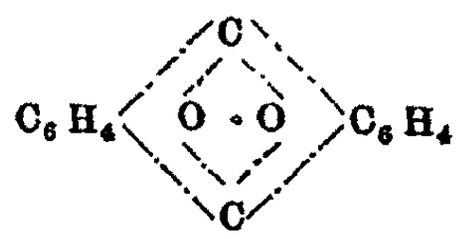
In seiner lehrreichen Abhandlung[2]) sagt v. Richter, er habe aus dem bei 56° schmelzenden Nitrobrombenzol (wie wir jetzt wissen 1, 3), welches er aus Dinitrobenzol gewann, bei der von ihm angewendeten Behandlungsweise mit Cyankalium neben Parabrombenzoesäure grosse Mengen von Metabrombenzoësäure 1, 2, aus dem bei 125° schmelzenden Nitrobrombenzol (1, 4) dagegen Orthobrombenzoësäure 1, 3 erhalten.

---

[1]) Barbaglia und Kekulé, Ber. V, 875. 1872.
[2]) Ib. IV, 459 und 553.

Hier scheinen daher Umlagerungen wirklich vorzuliegen, welche von dem Autor auch zugegeben werden; die betreffende Reaction mit Cyankalium ist also nicht zuverlässig. (Bei Beurtheilung der Versuche von Irelan, Garrick und Meyer mit Benzolsulfonsäuren ebenfalls zu berücksichtigen.

Metanitrophenol, Metachlorphenol und Brenzcatechin gehören, wie wir gesehen, in die 1, 2 Reihe, Para- (früher Ortho-)Nitro- und Chlor-Phenol[1]), sowie Hydrochinon der 1, 4 Reihe an. Ebenderselben wäre dann auch das gewöhnliche Chinon zuzurechnen. Abgesehen nun davon, dass dessen Auftreten häufig in ganz eigenthümlicher Weise erfolgt (es entsteht bei der Oxydation von Phenol und Anilin, angeblich auch der drei Phenylendiamine), muss man hier in Anbetracht des Chinhydrons und der Entstehung aus Benzidin wohl zunächst an eine Verdoppelung[2]) des gewöhnlich angenommenen Moleküles $C_6H_4O_2$ denken. Es könnten die beiden Sauerstoffe indessen auch im Innern des Moleküles verbunden sein. Ich muss bei dieser Gelegenheit unwillkürlich darauf aufmerksam machen, dass eine entsprechende Formulirung des so sehr beständigen Anthrachinons, nachdem mit dem Bekanntwerden mehrerer isomerer Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{10}$ für das Anthracen die zweite Graebe-Liebermann'sche Structurformel die wahrscheinlichere geworden, sich vertheidigen lässt, namentlich wegen der leichten Bildung von Benzoësäure beim Verschmelzen des Anthrachinons mit Aetzkali[3])

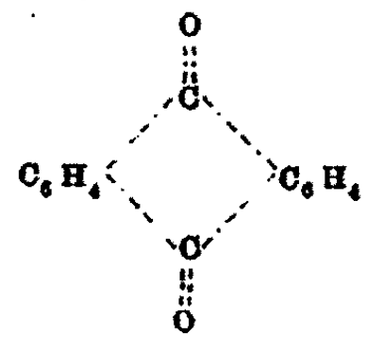


Pikrinsäure kennen wir jetzt als 1, 2, 4, 6 Körper. In dem Dinitrochlorphenol von 111° Schm., auf mannichfaltige Weise, namentlich aus flüchtigem Nitrophenol und Chlorphenol 1, 2, sowie aus dem bei

[1]) Wurde von Beilstein und Kuhlberg (Ber. V, 478. 1872) auch aus festem Nitrochlorbenzol erhalten.

[2]) Auch von Ador ventilirt (Ber. III, 518. 1870.)

[3]) Fittig schreibt neuestens, wie wohl wahrscheinlicher:



114° schmelzenden Dinitrophenol (Faust, Armstrong), andererseits durch Chloreinführung in Pikrinsäure (Petersen) dargestellt, also direct auf letztere Säure zurückführbar, haben wir Cl bei 2, in dem bei 81° schmelzenden, ebenfalls aus Pikrinsäure durch Cl-Einführung (Petersen) direct zu erhaltenden Isomeren, Cl bei 4 zu suchen (s. o.). Mit ersterem correspondirt das Laurent'sche Dinitrobromphenol (Schm. 117°, Armstrong), mit letzterem das Körner'sche, bei 78° schmelzende Isomere.[1]) In dem früher von mir beschriebenen, eigenthümlichen dritten bekannten Dinitrochlorphenol von 114° Schm. vermuthe ich Cl bei 3, den Körper selbst etwa 1, 3, 4, 6 gelagert,[2]) in Uebereinstimmung mit der Beobachtung, dass jenes Chlorphenol (1, 4), aus Phenol dargestellt, welches während des Chloreinleitens gut mit Eis gekühlt worden, in der Kalischmelze neben Hydrochinon auch Resorcin lieferte. Bei der Einwirkung von Chlor auf Phenol bildet sich vorwiegend 1, 4 Chlorphenol, daneben bei 176° siedendes 1, 2 Chlorphenol (Faust und Müller), wenn in der Kälte gearbeitet wird, offenbar auch 1, 3 Chlorphenol (Petersen und Baehr-Predari). 1, 2 Chlorphenol war in dem seiner Zeit von uns nicht näher untersuchten, unter 200° siedenden Antheile des mit Cl behandelten Phenols offenbar auch enthalten. Die damals von uns genau beschriebenen α und β Chlorphenolsulfonsäuren werden nunmehr zu 1, 2, 4 und 1, 3, 4; beide lieferten in der Kalischmelze reichlich Pyrogallussäure, in welcher daher die drei Hydroxylgruppen 1, 2, 4 gestellt sind, was mit den Arbeiten Barth's u. A. über die Oxybenzoësäuren gut harmonirt.

Endlich darf wohl erwartet werden, die übrigen Nitrochlorphenole einer kurzen Betrachtung von mir unterzogen zu sehen. Seifart's Nitrodichlorphenol (Schm. 125°) enthält Cl bei 2 und 6, weil es beim Nitriren Dinitrochlorphenol von 111° Schm. liefert (Armstrong), Seifart's Dichlorphenol (Schm. 65°, Sied. 218°) ist daher 1, 2, 6, Fischer's Dichlorphenol (Schm. 43°, Sied. 209°) sodann 1, 2, 4, denn es verwandelt sich beim Behandeln mit Salpetersäure in Nitrodichlorphenol von 122° Schm., welches die Nitrogruppe in der Stellung des flüchtigen Nitrophenols und ein Cl in der Parastelle enthält, da es auch aus Orthochlorphenol (jetzt 1, 4) entsteht (Faust und Saame). Dichlorphenolsulfonsäure von Kolbe und Gauhe, bei vorsichtigem Nitriren, wie mir ganz klar ist, unter SO_3-Abtrennung, in Seifart's Nitrodichlorkörper übergehend (Armstrong), sehe ich als 1, 2, 3, 6 (CSO_3H bei 3), ebenso constituirt auch Armstrong's Nitrochlorphenolsulfonsäure[3]) an.

---

[1]) Dürfte um einige Grade höher schmelzen.

[2]) Die Salze krystallisiren nicht so schön, wie die der beiden Isomeren, was mit dem weniger symmetrischen Bau des Moleküles zusammen hängen kann.

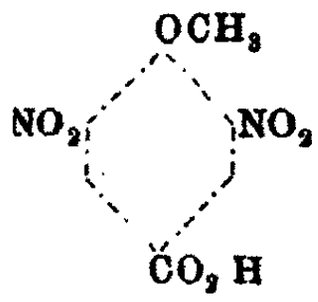
[3]) In dieser Sulfonsäure nehme ich NO_2 bei 6 an, weil sich NO_2 und OH

1, 2 Chlorphenol liefert beim Nitriren zuerst zwei Nitrochlorphenole, beide jedoch beim fortgesetzten Nitriren Dinitrochlorphenol von 111° Schmelzp. Das eine Nitrochlorphenol (Schm. 111° Faust), welches sich auch bei Einführung von Cl in 1, 4 Nitrophenol und bei Herausnahme einer Nitrogruppe aus dem bei 111° schmelzenden Dinitrochlorphenol bildet, schreibt sich daher 1, 2, 4, das andere (Schm. 70°, Faust und Müller) folgerichtig 1, 2, 6. Das dritte bekannte Nitrochlorphenol (Schm. 87° Faust und Saame), erhalten durch Nitriren von 1, 4 Chlorphenol und Chloriren von 1, 2 Nitrophenol, wird (bei verwechselter Stellung von Cl und NO_2) ebenfalls zu 1, 2, 4. Das bekannte Trichlorphenol ist offenbar 1, 2, 4, 6.

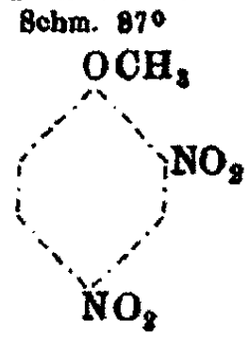
Die richtige Constitution des Hydrochinons hat Faust in seinen Bemerkungen im letzten Hefte dieser Berichte, welches mir während des Niederschreibens dieser Abhandlung zukam, bereits gefühlt.

Schliesslich empfiehlt sich wohl, verschiedene im Vorausgehenden angezogene Formeln in graphischem Bilde zu veranschaulichen und einige disubstituirte Benzole aus den drei Reihen in tabellarischer Uebersicht vorzuführen, wobei von der für die Benzolcarbonsäuren üblichen Bezeichnungsweise nicht abgewichen wurde.

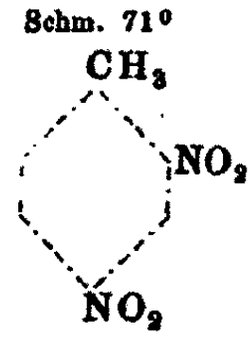
α-Dinitranissäure
Schm. 178°



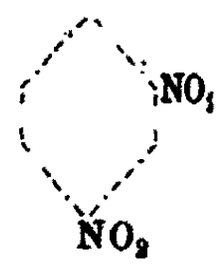
α-Dinitranisol
Schm. 87°



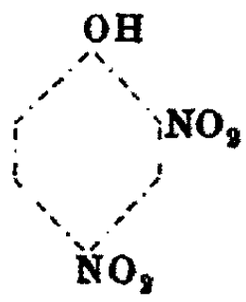
α-Dinitrotoluol
Schm. 71°



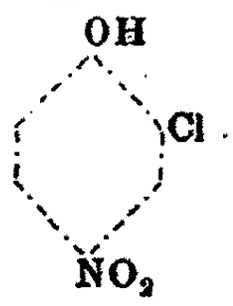
α-Dinitrobenzol
Schm. 87°



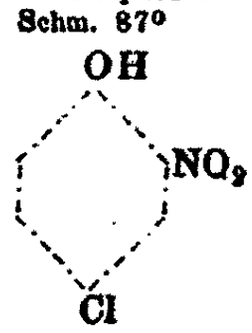
α-Dinitrophenol
Schm. 114°



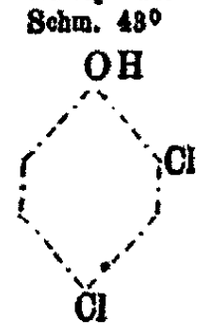
Nitrochlorphenol
Schm. 111°



Nitrochlorphenol
Schm. 87°



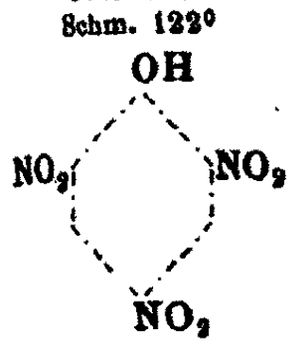
Dichlorphenol
Schm. 43°



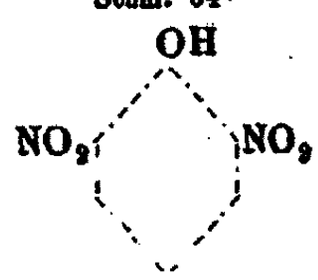
---

mehr anziehen wie NO_2 und SO_3H. Die Kenntnissnahme von Armstrong's Versuchen ist in mancher Hinsicht recht belehrend. Er erhielt u. A. beim Nitriren seiner Dichlorphenolmetasulfonsäure (Zeit. f. Chem. N. F. VII. 520) Paranitrometachlorphenol 1, 2, 4 (früher Orthonitrochlorphenol genannt). Wenn dies der Fall, so hat sich SO_3 von H einfach abgespalten (ebenso in der Parachlorphenolorthosulfonsäure beim Uebergang in den Dubois'schen Dinitrokörper) und ausserdem bei 4 NO_2 für Cl eingestellt.

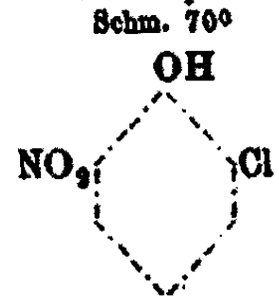
Pikrinsäure
Schm. 122°



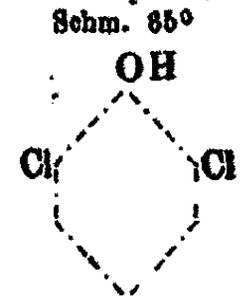
3-Dinitrophenol
Schm. 64°



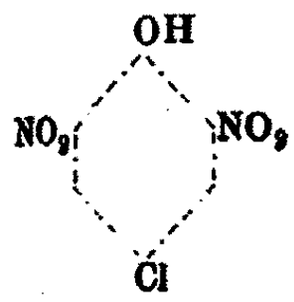
Nitrochlorphenol
Schm. 70°



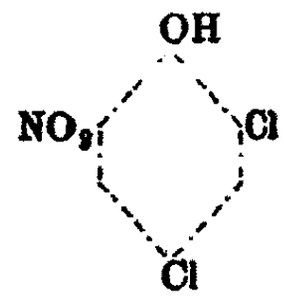
Dichlorphenol
Schm. 85°



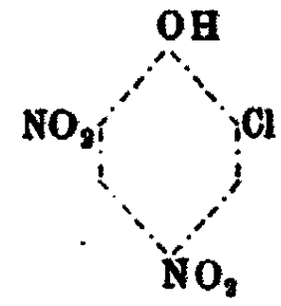
Dinitrochlorphenol
Schm. 81°



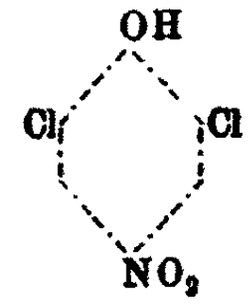
Nitrodichlorphenol
Schm. 122°



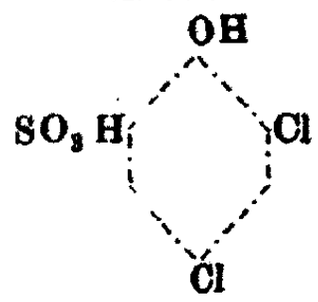
Dinitrochlorphenol
Schm. 111°



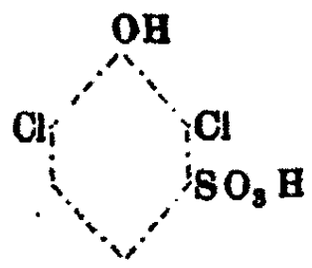
Nitrodichlorphenol
Schm. 125°



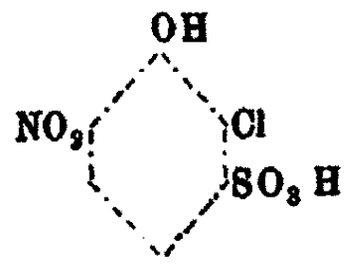
α-Dichlorphenolmetasulfonsäure



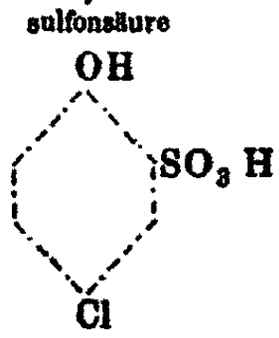
α-Dichlorphenolorthosulfonsäure



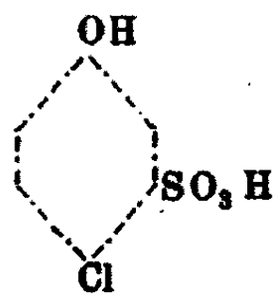
α-Nitrochlorphenolorthosulfonsäure



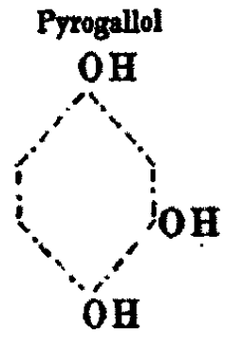
Parachlorphenolmetasulfonsäure



Parachlorphenolorthosulfonsäure



Pyrogallol



Uebersichtstabelle.

Metareihe 1, 2.	Orthoreihe 1, 3.	Parareihe 1, 4.
Phtalsäure Schm. 185°	Isophtalsäure Schm. über 300°	Terephtalsäure weit über 300° direct sublimirend
Salicylsäure Schm. 157°	Oxybenzoësäure Schm. 199°	Paraoxybenzoësäure Schm. 210°
Metamidobenzoësäure Schm. 144°	Orthamidobenzoësäure Schm. 173°	Paramidobenzoësäure Schm. 187°
Metachlorbenzoësäure Schm. 137°	Orthochlorbenzoësäure Schm. 153°	Parachlorbenzoësäure Schm. 237°

Brenzcatechin Schm. 112°	Resorcin Schm. 99°	Hydrochinon Schm. 178°
Metachlorphenol flüssig		Parachlorphenol Schm. 41°
Metanitrophenol Schm. 45°		Paranitrophenol Schm. 110°
	Dinitrobenzol Schm. 87°	Dibrombenzol Schm. 89°
Metanitrobrombenzol Schm. 38°	Orthonitrobrombenzol Schm. 56°	Paranitrobrombenzol Schm. 125°
Metanitranilin Schm. 38°	Orthonitranilin Schm. 108°	Paranitranilin Schm. 146°
Metabromanilin Schm. 31°	Orthobromanilin angeblich flüssig	Parabromanilin Schm. 64°
Metadiamidobenzol Schm. 99°	Orthodiamidobenzol Schm. 64°	Paradiamidobenzol Schm. 140°

Zahlreiche, lohnversprechende Arbeiten laden zum weiteren Ausbau der vorgetragenen Lehre ein, welche, weil sie drohende Widersprüche hinwegräumte, um so schärfer begründet erscheint. Von weiteren besonderen Schlussfolgerungen für diesmal absehend, kann ich indessen nicht unterlassen, noch einige wenige der allgemeinen Regeln für die Benzolkörper, welche sich aus meiner Arbeit ergeben, kurz zu resumiren.

1. Bei den disubstituirten Benzolen (Phenolen . . .) ist die sog. Metastellung (früher 1, 3 angenommen) 1, 2 wie bei den Benzolcarbonsäuren; die früher sog. Orthostellung (1, 2) wird zur Parastellung 1, 4, die früher 1, 4 angenommene Stellung zu 1, 3.
2. Die einfachen Parakörper besitzen stets die höchsten Schmelzpunkte, sind wohl auch gewöhnlich am schwersten, die Metakörper in der Regel am leichtesten schmelzbar und flüchtig.
3. Zwischen den Schmelzpunkten correspondirender Verbindungen lassen sich gewisse Regelmässigkeiten nicht verkennen, z. B. Bromverbindungen schmelzen entsprechend höher wie Chlorverbindungen u. s. f.
4. Beim Eintritt substituirender Theile in den Benzolkern finden dem Gleichgewichtszustande entsprechende Oppositionen häufiger statt wie Juxtapositionen, namentlich wenn die Substitute negativ sind.
5. Substituirende Oxygruppen (OH, CO_2H, SO_3H, NO_2 . . . .) verhalten sich bei Einnahme eines H-Platzes im Benzol im Ganzen anders wie die sauerstofffreien Gruppen und Atome

(Cl, Br, J, CN, CH_3 .....). CH_3 verhält sich H am ähnlichsten.

6. Abspaltungen von CO_2, SO_3.... finden im Allgemeinen nicht so leicht und ganz besonders dann statt, wenn der vorherige Gleichgewichtszustand im Molekül verrückt ist.
7. Eine Nitrogruppe flieht die andere derart, dass sich ganz allgemein die abwechselnden Stellungen 1, 3, 5 (2, 4, 6) herstellen. Aus diesem Grunde konnte auch ein Tetranitrophenol bis jetzt nicht erhalten werden.
8. Die Nitrogruppe flieht die CO_2H-Gruppirung mehr wie OH.

Kekulé's Fundamentaltheorie der aromatischen Körper erscheint auch nach den neuesten Erfahrungen wieder in hellem Lichte.

Frankfurt a. M., 11. März 1873.

---

113. H. Landolt: Ueber Gesetzmässigkeiten bezüglich des specifischen Drehungsvermögens der Weinsäure und ihrer Salze.

(Wird demnächst erscheinen.)

---

114. A. Ladenburg: Ueber aromatische Verbindungen, welche Silicium enthalten.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Erhitzt man Quecksilberphenyl mit Chlorsilicium in zugeschmolzenen Röhren mehrere Stunden auf 300°, so zeigt schon die oberflächliche Beobachtung, dass der Röhreninhalt eine Veränderung erfahren hat. Denn abgesehen von der Bräunung lassen sich deutlich die atlasglänzenden Blättchen des Quecksilberphenylchlorürs erkennen. Zur Gewinnung der neben dieser entstandenen Siliciumverbindung wurden etwa 100 Grm. $Hg(C_6H_5)_2$ mit 50 Grm. $SiCl_4$ in 4 Röhren vertheilt, diesen nach dem Erhitzen die Spitze abgebrochen, der grösste Theil des flüssigen Inhalts durch Erhitzen ausgetrieben und fractionirt. Der in den Röhren bleibende Rückstand wurde dann in einen Kolben gebracht und in einem Sandbad einer hohen Temperatur ausgesetzt, um den Rest der Siliciumverbindung zu gewinnen; auch das so erhaltene Destillat wurde durch Fractioniren in seine Componenten Chlorsilicium und Siliciumphenyltrichlorür gespalten, welches sehr leicht gelingt, da das Letztere erst gegen 200° siedet. Schwieriger ist die Entfernung der letzten Spuren Quecksilberphenyl, welche der neuen Verbindung ein trübes Aussehen geben, doch gelingt solche durch oft wiederholte Destillation. Bei der erwähnten Darstellung wurden gegen 30 Grm.

einer zwischen 197° und 198° siedenden Flüssigkeit erhalten, deren Analysen zur Formel $Si C_6 H_5 Cl_3$ führten.

Das Siliciumphenyltrichlorür oder Silicobenzoyltrichlorür ist eine bei 197° siedende farblose an der Luft rauchende Flüssigkeit, deren Geruch an den des Chlorsiliciums erinnert, aber weit schwächer ist. Die Dampfdichte wurde im Toluidindampf zu 219.8 gefunden, während das Molekulargewicht 211.5 beträgt. In Wasser sinkt die Flüssigkeit unter und zersetzt sich langsam; sehr rasch dagegen beim Erwärmen oder Zusatz von Ammoniak. Dabei entsteht Silicobenzoësäure, deren Beschreibung unten folgt. Auch durch absoluten Alkohol wird das Chlorür angegriffen. Zur Gewinnung des Zersetzungsprodukts verfährt man ähnlich wie zur Darstellung von Kieselsäureäther und gelangt so zu einer bei 237° siedenden Flüssigkeit, deren Analysen zur Formel $Si C_6 H_5 (O C_2 H_5)_3$ führten.

Der Orthosilicobenzoeäther ist farblos und hat einen ätherischen, aber gleichzeitig stechenden Geruch, der weder bei wiederholten Destillationen, noch beim Erwärmen mit Alkohol vollständig verschwindet, aber doch vielleicht nur von Salzsäure oder unzersetztem Chlorür herrührt; das spec. Gew. des Aethers ist bei 0°:1,0133, bei 10°: 1,0055. Beim Stehen an der Luft, rascher beim Stehen mit Wasser wird er in Polyorthobenzoeäther verwandelt. Eine vollständige Zersetzung des Aethers kann leicht durch Jodwasserstoffsäure bewirkt werden. Neben Jodäthyl bildet sich eine feste harte Masse, welche meist durch freies Jod gefärbt ist. Zur Reinigung setzt man $N H_3$ zu, dampft mehrmals mit Wasser ab und wäscht den Rückstand mit Wasser aus.

Die so gewonnene Silicobenzoësäure scheint identisch mit der aus dem Chlorür erhaltenen, doch kann ich mich darüber noch nicht mit voller Sicherheit aussprechen. Hier wo eine solche Mannigfaltigkeit von Polymerien und Hydratzuständen möglich ist, sind eingehende Untersuchungen zur Entscheidung dieser Frage nöthig. Einstweilen habe ich mich begnügt zu constatiren, dass beiden Substanzen gewisse Eigenschaften gemeinschaftlich sind. Zunächst die Löslichkeit in Aether, dann die in wässrigem und alkoholischem Kali, eine geringe Löslichkeit in Alkohol und eine fast vollständige Unlöslichkeit in Wasser. Aus beiden lässt sich nach folgendem Verfahren dieselbe Verbindung gewinnen: Man löst in absolut alkoholischem Kali, leitet Kohlensäure in die Lösung, filtrirt von dem entstandenen Niederschlag, wäscht mit absolutem Alkohol aus und dampft die Lösung auf dem Wasserbad ein. Es hinterbleibt zunächst ein zäher Syrup, der bei weiterem Erwärmen zu einer festen spröden Masse eintrocknet. Diese wurde mit Wasser gewaschen und dann bei 100° getrocknet. Die Analysen führten zur Formel $(Si C_6 H_5 O)_2 O$ des Silicobenzoësäureanhydrids.

Dieses löst sich ziemlich leicht in Aether und hinterbleibt bei der Verdunstung in durchsichtigen, kugligen, spröden, erstarrten Glastropfen ähnlichen Massen. Auch in Alkohol ist es etwas löslich, doch nicht genügend, um nicht die Annahme zu stützen, dass die aus dem Natronsalz durch CO_2 gewonnene und in alkoholischer Lösung bleibende Substanz ein Silicobenzoësäurehydrat ist. In Wasser ist das Anhydrid nur spurenweise löslich. Beim Erwärmen mit wässrigem Kali löst es sich leicht und wird durch Zusatz von verdünnter Salzsäure nicht wieder ausgefällt, höchstens entsteht eine Trübung. Wird jetzt Ammoniak im Ueberschuss zugesetzt, so fällt fast die ganze Menge der Silicobenzoësäure aus. Wird die kalische Lösung derselben bis zur Trockne eingedampft und dann in einem geeigneten Apparat weiter erhitzt, so destillirt neben Wasser Benzol über, welches durch die bekannten Reactionen charakterisirt wurde. Erhitzt man Silicobenzoësäureanhydrid an der Luft, so erweicht es zunächst und geht in eine ziemlich flüssige kaum gefärbte Masse über. Bei weiterem Erhitzen entweichen brennbare Dämpfe, und aufgeblähte schwarze Massen hinterbleiben, die selbst bei Weissgluth nicht vollständig verbrennen.

Die vorliegenden Angaben zeigen, dass die Silicobenzoësäure in in ihrem Verhalten zwischen Kieselsäure und Benzoësäure steht. Ihre Löslichkeit in Aether und Alkohol, die des Kaliumsalzes in Alkohol, das Verhalten desselben beim Erhitzen mit Kali nähern sie der Benzoësäure, während die Zersetzbarkeit des Kaliumsalzes durch Kohlensäure und sein Verhalten bei Zusatz von Salzsäure und Ammoniak der Kieselsäure entsprechen.

Ich denke das Studium der hier beschriebenen Körper und ihrer Derivate, unter welchen sich vielleicht auch die Silicohippursäure findet, fortzusetzen.

Heidelberg, März 1873.

---

115. C. Liebermann: Ueber die Abkömmlinge des Cörulignons.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verf.).

Bei meiner ersten Beschreibung des als Nebenprodukt bei der Holzessigreinigung erhaltenen Cörulignons hatte ich von den chemischen Beziehungen dieser Substanz nur anführen können, dass sie zur Klasse der Chinone gehöre, indem sie durch schwache Reductionsmittel unter Wasserstoffaufnahme in farbloses Hydro-Cörulignon übergeht und dieses sich wiederum durch jedes gelinde Oxydationsmittel, in alkoholischen oder in alkalischen Lösungen zum Theil schon durch den Sauerstoff der Luft, in die ursprüngliche Verbindung zurück-

verwandelt. Durch allmäligen Abbau bin ich jetzt dazu gelangt, die Constitution dieser Substanzen sowie einiger ihrer Abkömmlinge aufzuklären.

Auf mehrere übereinstimmende Analysen hin hatte ich damals [1]) dem Cörulignon die Formel $C_{15}H_{14}O_6$ oder $C_{30}H_{30}O_{12}$, dem Hydro-Cörulignon die Formel $C_{15}H_{16}O_6$ beigelegt, nicht ohne einige Zweifel an ihrer Richtigkeit auszusprechen, weil diese Formeln eben einzig aus der Analyse abgeleitet waren. Als ich durch die unten erwähnten Versuche zu einer etwas veränderten Formel dieser Verbindungen gelangte, zeigten erneute Analysen, dass in Folge der Schwerverbrennlichkeit dieser Substanzen früher fast 1 pCt. C zu wenig gefunden worden war. Hiernach berechnet sich nun die Formel des Hydro-Cörulignons zu $C_{16}H_{18}O_6$, welche in vollkommenem Einklang mit der aus den Spaltungs-Produkten abgeleiteten ist.

Das in schönen, dem zwei- und eingliedrigen System angehörenden Krystallen [2]) auftretende Hydro-Cörulignon, welches zudem in der nächsten und einfachsten Beziehung zum Cörulignon steht, erschien am brauchbarsten, um zunächst den Wirkungswerth der vorhandenen Sauerstoff-Atome aufzuklären. Dahin gerichtete Versuche ergaben alsbald, dass im Hydro-Cörulignon zwei durch Alkalimetall oder durch Säureradicale vertretbare H-Atome, demnach also zwei Hydroxyle vorkommen.

Hydro-Cörulignon-Natrium $C_{16}H_{16}Na_2O_6$ und Hydro-Cörulignon-Kalium $C_{16}H_{16}K_2O_6$ sind eigelbe, durch Natrium- (resp. Kalium-) Alkoholat in der alkoholischen Lösung von Hydro-Cörulignon hervorgebrachte Niederschläge. Sie sind in absolutem Alkohol unlöslich und verlieren erst bei 150° allen Alkohol. Ganz rein reagiren sie neutral, zersetzen sich aber namentlich feucht sehr leicht in Kali und Cörulignon. Wendet man bei der Fällung mehr als die berechnete Menge Natrium-Alkoholat an, so reagirt die Flüssigkeit alkalisch.

Acetyl-Hydro-Cörulignon $C_{16}H_{16}(C_2H_3O)_2O_6$. Weisse, in Alkohol schwer lösliche Krystalle; Schmelzpunkt 216°.

Benzoyl-Hydro-Cörulignon $C_{16}H_{16}(C_7H_5O)_2O_6$. Sublimirter Benzoesäure ähnliche, stark glänzende, in Alkohol sehr schwer lösliche und daher leicht zu reinigende Krystalle. Schmelzpunkt 244° Es entsteht sowohl durch die Einwirkung des Benzoylchlorids als des Benzoesäure-Anhydrids auf Hydro-Cörulignon. In letzterem Falle braucht man nur beide Substanzen im offenen Kölbchen kurze Zeit im Oelbade auf 150—160° zu erhitzen, und dürfte sich diese Methode zur Einführung von Benzoyl vielfach empfehlen.

---

[1]) Diese Berichte 1872. S. 749.

[2]) Die von Herrn Prof. Rammelsberg gütigst ausgeführten Messungen sollen in der ausführlichen Abhandlung mitgetheilt werden.

Unter den Reactionen des Cörulignons habe ich bereits früher das Auftreten eines schönen, aber sehr unbeständigen Farbstoffs in der Kalischmelze angegeben. Derselbe wird auch beim Erhitzen von Hydro-Cörulignon mit Jodwasserstoff bei 200° erhalten und kann dann schon in fester Form, obwohl noch nicht ganz rein und sehr veränderlich, dargestellt werden. Als Hydro-Cörulignon mit Salzsäure auf 180—200° erhitzt wurde, gelang es, dieselbe Substanz schon im Rohr in langen, farblosen seideglänzenden Nadeln zu erhalten. Wenn man dabei kohlige Nebenprodukte vermeiden will, ist das Einhalten bestimmter Mengenverhältnisse, die in der ausführlichen Abhandlung angegeben werden sollen, von grösster Wichtigkeit. Die mit je 1 gr. Hydro-Cörulignon beschickten Röhren zeigen beim Oeffnen sehr bedeutenden Druck, indem eine grosse Menge eines mit grüner Flamme brennbaren, ätherisch riechenden Gases entweicht. Erkaltet man die noch nicht geöffneten Röhren in einer guten Kältemischung (—20°), so sieht man eine leicht bewegliche farblose Schicht auf der wässrigen Salzsäure schwimmen. Diese Flüssigkeit ist Chlormethyl. Zum sicheren Nachweis wurde dasselbe in Essigsäure-Methyläther verwandelt, indem das aus dem geöffneten Rohr bei gewöhnlicher Temperatur entweichende Gas, nachdem es zur Absorption etwa mitgerissener Salzsäure ein Kaliröhrchen passirt hatte, in ein kühl gehaltenes, mit einem Gemisch von reinem Eisessig und essigsaurem Natron zur Hälfte beschicktes Rohr geleitet wurde. Wenn alle Luft aus dem Entwicklungs-Apparat verdrängt ist, wird das Gas vollkommen vom Eisessig absorbirt. Es wurde so in einer Anzahl Röhren der Eisessig mit Gas gesättigt, und nach dem Zuschmelzen auf 200° erhitzt. In diesen Röhren hatte sich viel Chlornatrium abgeschieden, der flüssige Rohrinhalt begann bei ca. 60° zu sieden. Durch wiederholtes Fractioniren zerlegten sich die bis 100° siedenden Portionen ohne alle Zwischenfractionen in ein bei 55—56°, dem Siedepunkte des Essigsäure-Methyläthers, und ein über 110° (Essigsäure) siedendes Produkt. Das aufgefangene Gas war also Chlormethyl ohne eine Spur von Chloräthyl gewesen. Aus ca. 50 gr. Hydro-Cörulignon wurden so gegen 20 gr. Essigsäure-Methyläther erhalten, obwohl bei weitem nicht alles Chlor-Methyl aufgefangen werden konnte. Der Essigsäure-Methyläther wurde zum Ueberfluss analysirt und seine Dampfdichte bestimmt.

Ein weiterer Versuch zeigte, dass die gasförmigen Zersetzungsprodukte des Hydro-Cörulignons ausser Chlormethyl nur noch ganz geringe Mengen Kohlensäure enthielten, die wohl von einer secundären Reaction herrühren.

Die aus der Abspaltung der Methylgruppen hervorgehende Verbindung wurde, nachdem die Salzsäure schnell auf Porzellan abgesaugt war, aus kochendem Wasser umkrystallisirt, woraus sie nun im reinen Zustand in prächtigen, silberglänzenden, zu Rosetten gruppir-

ten Blättern krystallisirt. Sie ist in fast allen Lösungsmitteln leicht löslich. In Alkalien löst sich diese farblose Substanz mit prachtvoller, bei reiner Substanz oft tagelang beständiger Purpurfärbung. Mit essigsauren Metallsalzen giebt sie, meist violette bis blaue, Niederschläge, von denen der durch essigsaures Cadmium hervorgerufene am schönsten gefärbt ist, — die aber ihrer grossen Veränderlichkeit wegen sich nicht zur Analyse eignen. Ueberhaupt wird die Färbung der alkalischen Lösung und der Salze wohl nur durch Oxydation hervorgerufen; aus der ersteren lässt sich die ursprüngliche Substanz nicht mehr ganz rein gewinnen, die letzteren fallen allmälig, und wenn man die farblose Flüssigkeit vom ersten Niederschlage abfiltrirt, setzt das Filtrat blaue, den Küpenblumen ähnliche Häute an der Oberfläche der Flüssigkeit ab.

Die Analysen der silberglänzenden Blättchen führen zur Formel des Hexaoxydiphenyls $C_{12} H_{10} O_6$. Eine in schönen farblosen Krystallen erhaltene Acetyl-Verbindung stimmt auf $C_{12} H_4 (C_2 H_3 O)_6 O_6$. Leider fallen die Zahlen für die möglichen Acetyl-Verbindungen mit denen des Hexaoxydiphenyls fast ganz zusammen; die dargestellten Benzoyl- und Isobutyryl-Verbindungen konnten aber nicht in analysenreinem Zustand erhalten werden, weil mit der Entfernung des überschüssigen Reagens immer zugleich eine theilweise Zersetzung des gebildeten Produkts eintrat. Mit Chlorpropionyl erhält man

$$C_{12} H_4 (C_3 H_5 O)_6 O_6.$$

Beim Erwärmen dieser Verbindung mit Natronlauge wird die Abspaltung der Säureradicale durch Eintritt der purpurnen Farbereaction sehr schön sichtbar.

Das Hexaoxydiphenyl ist, obwohl nicht unzersetzt flüchtig, doch noch bei ziemlich hoher Temperatur so beständig, dass die Zinkstaub-Reaction mit Erfolg angewendet werden kann. Dabei wird, neben geringen Mengen eines öligen, ein fester Kohlenwasserstoff erhalten, welcher sich als Diphenyl erweist. Schmelzpunkt 69—70°, Geruch, Löslichkeitsverhältnisse, Krystallisation und Sublimation stimmten mit denen des aus Brombenzol oder nach Pfankuch's Reaction erhaltenen Diphenyls überein. Zu einer genauen Siedepunktsbestimmung reichte das Material nicht aus. Die Analyse ergab die Zahlen des Diphenyls. Das nach Fittig's Vorschrift daraus dargestellte Dibromdiphenyl schmolz, wie angegeben, bei 164° und ergab bei der Analyse nahezu richtige Zahlen:

(gef. 45,37 pCt. C; 2,73 pCt. H; 52,35 pCt. Br.
ber. 46,15 pCt. C; 2,57 pCt. H; 51,28 pCt. Br.)

Diese Daten gestatten nun die Constitution der Cörulignon-Derivate festzustellen. Die Verbindung $C_{12} H_{10} O_6$ ist offenbar wirklich Hexaoxydiphenyl; die Färbung der alkalischen Lösung im Gegensatz zu der aus Säure farblos erhaltenen Substanz und die leichte Oxydir-

barkeit entsprechen vollkommen dem Verhalten einer Dipyrogallussäure

$$\begin{array}{l} C_6H_2(OH)_3 \\ \vdots \\ C_6H_2(OH)_3. \end{array}$$

Das Hydro-Cörulignon ist Tetramethyl-Hexaoxydiphenyl:

$$\begin{array}{l} C_6H_2\begin{smallmatrix}(OCH_3)_2\\ \cdots OH\end{smallmatrix} \\ \vdots \\ C_6H_2\begin{smallmatrix}\cdots OH\\ (OCH_3)_2\end{smallmatrix}. \end{array}$$

Ob Cörulignon das Chinon oder das Chinhydron dieser Verbindung:

$$\begin{array}{l} C_6H_2\begin{smallmatrix}(OCH_3)_2\\ \cdots O\end{smallmatrix} \\ \vdots \\ C_6H_2\begin{smallmatrix}\cdots O\\ (OCH_3)_2\end{smallmatrix} \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} C_6H_2\begin{smallmatrix}(OCH_3)_2\\ \cdots OH\end{smallmatrix} \quad HO\cdots C_6H_2(OCH_3)_2 \\ \vdots \qquad\qquad\qquad \vdots \\ C_6H_2\begin{smallmatrix}\cdots O\\ (OCH_3)_2\end{smallmatrix} \cdots O \cdots C_6H_2(OCH_3)_2 \end{array}$$

ist, habe ich noch nicht sicher feststellen können, obwohl ich versucht habe, die, nach beiden Formeln verschiedenen, Mengen von Schwefel zu bestimmen, welche sich bei der Reduction des Cörulignons zu Hydro-Cörulignon durch Schwefelwasserstoff (unter kochendem Wasser) abscheiden. — Den chinonartigen Charakter des Cörulignons kann man sehr schön durch Erwärmen desselben mit Pyrogallussäure-Lösung zeigen. Indem Hydro-Cörulignon entsteht, bildet sich aus der Pyrogallussäure, ähnlich wie in den Versuchen von Wichelhaus, das nach Girard und nach Struve durch Oxydation dieser Säure entstehende Purpuro-Gallin.

Beim Behandeln des Cörulignons mit Zinkstaub wurde ein öliger, im Kältegemisch nur zum Theil erstarrender Kohlenwasserstoff erhalten, dessen Natur sich bisher nicht feststellen liess. Ich führe dies nur deshalb an, weil man bisher in Rücksicht auf das Verhalten des Anisols zu glauben geneigt war, dass Methoxyl-Gruppen in der Zinkstaub-Reaction nicht angegriffen würden. Wäre dies der Fall, so müsste man hier einen sauerstoffhaltigen Körper erhalten; würden aber die Methoxyl- wie die Hydroxyl-Gruppen einfach durch H ersetzt, so müsste Diphenyl entstehen, was beides stattfindet. Es scheint hier eine noch unbekannte Wirkung des Zinkstaubs vorzuliegen.

Schliesslich seien hier kurz einige Versuche erwähnt, welche in der Absicht angestellt wurden, zu erfahren, welchem Bestandtheil des Holzes das Hydro-Cörulignon seine Entstehung verdankt. Die Reaction des Eisenchlorids oder der Chromsäure gestattet, dies selbst da aufzufinden, wo es nur in geringer Menge auftritt.

Bei der Destillation reiner Cellulose (schwedischen Filtrirpapiers

oder gebleichten Kattuns) war weder in der reichlich gebildeten Essigsäure noch in dem theerigen Produkt Hydro-Cörulignon nachweisbar. Ebensowenig entsteht es aus der Gerbsäure des Holzes, denn als 2 Pfd. Eichenrinde destillirt wurden, war im Destillat nur eine fast zweifelhafte Spur vorhanden. Aus dem Destillat einer gleichen Menge Buchenholz konnte man dagegen ½ gr. reines Cörulignon darstellen. Also rührt diese Verbindung wohl von einer dem Buchenholz eigenthümlichen Substanz her. Dass diese nicht fertig gebildetes Hydro-Cörulignon ist, ergiebt sich daraus, dass der alkoholische Auszug des Buchenholzes mit Eisenchlorid keine violetten Nadeln abscheidet. Das durch Abdampfen des Alkohols gewonnene Harz gab ebensowenig bei der Destillation Hydro-Cörulignon. Letzterer Versuch ist vielleicht in zu kleinem Maassstabe angestellt worden, doch scheint aus den bisherigen Versuchen hervorzugehen, dass die das Hydro-Cörulignon erzeugende Substanz in Alkohol unlöslich ist.

Berlin, Organisches Laborat. der Gewerbe-Akademie.

---

116. Aug. Kekulé und A. Rinne: Ueber die Constitution der Allylverbindungen.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 19. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Thatsache, dass aus Allylalkohol, dem jetzt ziemlich allgemein und wie wir glauben mit Recht die Formel:

$$CH_2 \equiv CH - CH_2OH$$

zugeschrieben wird, mit Leichtigkeit Crotonsäure entsteht, hat viele Chemiker veranlasst, für die Crotonsäure die Formel:

$$CH_2 \equiv CH - CH_2 - CO_2H$$

anzunehmen. Alle Gründe, die der eine von uns wiederholt zu Gunsten der anderen Crotonsäure-Formel:

$$CH_3 - CH \equiv CH - CO_2H$$

vorgebracht hat, sind dabei ohne Berücksichtigung geblieben. Dass eine unbefangene Erwägung aller in Betreff des Allylalkohols und der Crotonsäure bis jetzt bekannten Thatsachen nothwendig zu der Ansicht führen muss, es fände während der Umwandlung des Allylalkohols in Crotonsäure in irgend welcher Weise eine Verschiebung der dichteren Bindung statt, ist von dem einen von uns schon früher erörtert worden [1]), und es wurde damals bereits angekündigt, dass wir gemeinschaftlich Versuche begonnen hätten, um durch das Experiment die Frage zu entscheiden, bei welchem Schritt dieser Umwandlung die Verschiebung der dichteren Bindung stattfinde.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 162, 319.

Wir haben zunächst aus Glycerin durch Oxalsäure direkt dargestellten Allylalkohol in das Jodid umgewandelt (Siedep. 101°) und aus diesem durch den Oxalsäure-Allylaether (Siedep. 115°.5, ganzer Quecksilberfaden im Dampf) den Alkohol regenerirt. Der so dargestellte Allylalkohol (Siedep. 95°—96°, ganzer Quecksilberfaden im Dampf) erwies sich mit dem ursprünglich dargestellten als absolut identisch. Schon danach erscheint die Annahme, bei der Bildung des Jodids aus dem Alkohol erfolge eine Umlagerung, nicht wohl zulässig; man wäre genöthigt die weitere Annahme zu machen, bei der Rückbildung des Alkohols aus dem Jodid trete auch die doppelte Bindung wieder an ihre alte Stelle.

Um dann weiter die Stelle der doppelten Bindung in dem Allylalkohol, dem Allyljodid und dem Allylcyanid mit möglichster Sicherheit festzustellen, haben wir diese drei Körper einerseits mit Chromsäure und andrerseits mit Salpetersäure oxydirt. Nach allen Erfahrungen, die man in neuerer Zeit über die Spaltung von Substanzen mit doppelter Kohlenstoffbindung gemacht hat, dürfen nämlich die durch diese Oxydationsmittel und namentlich die durch Salpetersäure entstehenden Produkte für mindestens ebenso charakteristisch gehalten werden als die beim Schmelzen mit Kali entstehenden Spaltungsprodukte. [1])

Wenn eine Allylverbindung nach der Formel:

$$CH_3 - - CH = = CHR$$

constituirt ist, so muss sie sowohl mit Chromsäure als mit Salpetersäure Essigsäure erzeugen; dabei muss gleichzeitig Kohlensäure gebildet werden, und aus dem Allylcyanid, wenigstens bei Anwendung von Salpetersäure als Oxydationsmittel, Oxalsäure.

Ist eine Allylverbindung dagegen:

$$CH_2 = = CH - - CH_2 . R$$

so kann sie weder mit Chromsäure noch mit Salpetersäure Essigsäure liefern, sie muss vielmehr Ameisensäure (resp. Kohlensäure) und bei Anwendung von Salpetersäure Oxalsäure erzeugen. Das nach dieser Formel constituirte Allylcyanid müsste, neben Ameisensäure (resp. Kohlensäure) Malonsäure oder deren Spaltungsprodukte bilden.

Unsere Versuche haben nun zu folgenden Resultaten geführt.

Der Allylalkohol wird, wie schon Rinne und Tollens fanden [2]) von verdünnter Chromsäure leicht angegriffen. Schon in der Kälte macht sich der Geruch von Acrolein bemerkbar, und es entweicht Kohlensäure. Destillirt man nach einiger Zeit ab, so kann im Destillat leicht Ameisensäure nachgewiesen werden. Essigsäure wird nicht gebildet. Beim Behandeln des Allylalkohols mit Salpetersäure

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 162. 317.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 159. 110.

zeigt sich kein Geruch nach Acrolein; im Destillat ist Ameisensäure, aber keine Essigsäure; im Rückstand viel Oxalsäure.

Allyljodid verhält sich ebenso. Bei der Oxydation mit Chromsäure wurde neben Kohlensäure Ameisensäure, aber keine Essigsäure erhalten. Auch Salpetersäure lieferte keine Essigsäure, aber wieder Ameisensäure und im Rückstand viel Oxalsäure.

Auf die Reindarstellung des Allylcyanids haben wir besondere Sorgfalt verwendet. Reines Allyljodid wurde mit reinem Cyankalium behandelt, das Produkt sorgfältig rectificirt und nur der bei 115°—117° siedende Theil der Oxydation unterworfen. Zum Ueberfluss haben wir uns durch die Analyse von der Reinheit dieses Allylcyanids überzeugt. (0.328 gr. geben 0.8593 gr. CO_2 und 0.2245 gr. H_2O; dies entspricht: 71.45 pCt. C und 7.60 pCt. H; die Formel verlangt: 71.64 pCt. C und 7.46 pCt. H.)

Wird Allylcyanid mit Chromsäure oxydirt, so tritt sofort der Geruch nach Essigsäure auf, und das Destillat besteht aus fast reiner Essigsäure. Ein aus diesem Destillat dargestelltes Silbersalz zeigte völlig das Aussehen des essigsauren Silbers; es gab bei einer Bestimmung 64.54 bei einer anderen 64.62 pCt. Silber; essigsaures Silber verlangt 64.67 pCt.

Von Salpetersäure wird das Allylcyanid schon in der Kälte leicht angegriffen. Nach dem Abdestilliren blieb im Rückstand Oxalsäure. Das Destillat wurde mit Kali neutralisirt, eingedampft, mit absolutem Alkohol extrahirt und aus dem in Alkohol löslichen Kalisalz das Silbersalz dargestellt. Es enthielt 64.50 pCt. Silber, war also ebenfalls essigsaures Silber.

Diese Versuche bestätigen von Neuem die Ansicht, dass der Allylalkohol nach der Formel:

$$CH_2 \equiv CH - CH_2 . OH$$

constituirt ist. Sie zeigen, dass das Allyljodid in seiner Struktur dem Allylalkohol entspricht:

$$CH_2 \equiv CH - CH_2 . J.$$

Sie lehren aber weiter, dass das Allylcyanid die doppelte Bindung zwischen den mittleren Kohlenstoffatomen enthält, dass es eine dem Crotonaldehyd und der Crotonsäure entsprechende Struktur besitzt, und dass es also das wahre Nitril der Crotonsäure ist:

$$CH_3 - CH \equiv CH - CN.$$

Die Annahme, das Cyanid entspreche in seiner Struktur dem Allylalkohol und dem Allyljodid, und es werde bei Einwirkung von Oxydationsmitteln zunächst in Crotonsäure übergeführt, die erst später der Oxydation unterliege, ist nicht wohl zulässig, da das Cyanid, wie oben angegeben, sehr leicht Oxydation erleidet, während die Crotonsäure

nur sehr schwer oxydirt wird.[1]) Man darf es also wohl als feststehend betrachten; dass bei der Umwandlung des Allylalkohols in Crotonsäure eine Verschiebung der dichteren Bindung dann stattfindet, wenn man aus dem Jodid in das Cyanid übergeht.

Wir leisten darauf Verzicht, ausführliche Betrachtungen über diese Frage anzustellen, wie diese Umlagerung vielleicht gedeutet werden kann. Wer sich je mit derartigen Spekulationen beschäftigt hat, weiss, dass es bei einiger Phantasie leicht ist, selbst für noch wenig erforschte Vorgänge mehr oder weniger plausible Vorstellungen zu ersinnen; aber da in neuester Zeit die Veröffentlichung von thatsächlich noch nicht begründeten Betrachtungen nur allzu beliebt geworden ist, so ziehen wir unsererseits Enthaltsamkeit vor.

---

117. A. Rinne: Ueber eine Verbindung von Allylcyanid mit Aethylalkohol.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut in Bonn.)

(Eingegangen am 19. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ich habe schon früher in Gemeinschaft mit Tollens mitgetheilt, dass bei der Darstellung des Allylcyanids Allylalkohol als Verdünnungsmittel vermieden werden muss, weil dadurch eine Verbindung von Allylcyanid mit Allylalkohol erhalten wird, die nach unseren Analysen nach der Formel: $C_4 H_5 N, 3 C_3 H_6 O$ zusammengesetzt zu sein scheint. Ich habe inzwischen versucht mich des Aethylalkohols als Verdünnungsmittels zu bedienen, aber der Versuch lehrte, dass auch in diesem Falle eine Verbindung von Allylcyanid mit Alkohol gebildet wird. 130. Gr. Allyljodid wurden mit Cyankalium und überschüssigem Alkohol 10 Stunden lang auf dem Wasserbad erwärmt. Bei der nacher vorgenommenen Destillation wurde keine Spur von Allylcyanid erhalten, die Hauptmenge des Produktes destillirte vielmehr zwischen 170° und 180° und zeigte bei der Rektifikation einen constanten Siedepunkt bei 173°—174°.

Die Analyse dieser Flüssigkeit führte zu folgenden Zahlen:

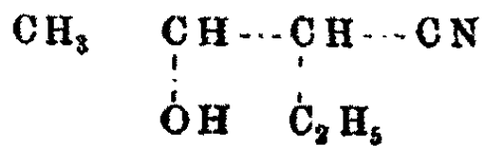
	1.	2.	3
C	63.58	63.55	—
H	9.87	9.99	—
N	—	—	12.22
O	—	—	—

Die Formel $C_4 H_5 N, C_2 H_6 O$ verlangt: C = 63.71 pCt. H = 9.73 pCt. und N = 12.39 pCt.

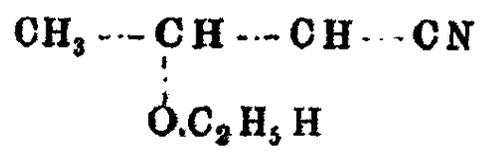
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 162, 815.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 195, 105 und Zeitschr. f. Chem. 1870. 401.

Die Verbindung besitzt einen angenehmen, dem des Allylcyanids ähnlichen Geruch. Ihre Constitution kann vielleicht durch folgende Formel ausgedrückt werden:



oder vielleicht:



Es war von Interesse zu versuchen, ob bei der Verseifung der Aethylalkohol oder Reste desselben in die Spaltungsprodukte übergeführt werden. Dies schien von vornherein wenig wahrscheinlich, da Claus bei seiner Darstellung der Crotonsäure aus Allyljodid sich ebenfalls des Allylalkohols als Verdünnungsmittel bedient hatte. Der Versuch zeigte, dass beim Kochen mit Kali in der That Crotonsäure und Ammoniak entstehen, nicht etwa Aethylamin; dass also der Aethylalkohol als solcher abgespalten wird. Die so dargestellte Crotonsäure schmolz bei 71°, ihr Silbersalz gab 55.47 pCt. und 55.49 pCt. Silber, während crotonsaures Silber 55.91 pCt. verlangt. Das bei der Verseifung entweichende Ammoniak wurde in Salzsäure aufgefangen; das so erhaltene Chlorid gab an absoluten Alkohol Nichts ab und lieferte einen Platinsalmiak, dessen Platingehalt zu 44.07 pCt. gefunden wurde; der Platinsalmiak enthält: 44.22 pCt. Platin.

---

118. Br. Radziszewski: Ueber eine neue Bildungsweise des Stilben.

(Eingegangen am 20. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Um die Wirkung des Schwefels auf die Salze der aromatischen Säuren näher kennen zu lernen, unterwarf ich ein Gemenge von phenylessigsaurem Baryum und einem geringen Ueberschuss von Schwefel der trocknen Destillation. Während derselben entwickelten sich verschiedene Gase, unter welchen der Schwefelwasserstoff leicht zu erkennen war. Gleichzeitig sammelte sich in der Vorlage eine leicht erstarrende Flüssigkeit, und in der Retorte blieb ausser dem Baryumsalze noch ein kohliger Rückstand übrig. Das Destillat wurde ausgepresst und vorerst aus Alkohol, hierauf aus Aether mehrmals umkrystallisirt. Der auf diese Weise erhaltene Körper erwies sich als ungesättigter Kohlenwasserstoff, der ein Homologes des Tolans, $C_{16}H_{14}$ sein könnte. Die nähere Untersuchung des erhaltenen Körpers, namentlich seiner Krystallisationsform, Schmelzpunkt und besonders die

Eigenschaften und chemische Zusammensetzung seiner Bromadditionsprodukte führten mich zu dem Schluss, dass der erhaltene Kohlenwasserstoff Stilben sei. Es könnte nämlich nach einer von den folgenden zwei Gleichungen entstehen:

$$1)\ \left.\begin{matrix} C_6H_5\cdots CH_2\cdots CO_2 \\ C_6H_5\cdots CH_2\cdots CO_2 \end{matrix}\right\} Ba + S_2 = \begin{matrix} C_6H_5\cdots CH \\ \| \\ C_6H_5\cdots CH \end{matrix} + BaSO_4 + H_2S + C_2$$

oder

$$2)\ \left.\begin{matrix} C_6H_5\cdots CH_2\cdots CO_2 \\ C_6H_5\cdots CH_2\cdots CO_2 \end{matrix}\right\} Ba + S = \begin{matrix} C_6H_5\cdots CH \\ \| \\ C_6H_5\cdots CH \end{matrix} + C_2H_2 + BaSO_4.$$

Ich bin derzeit mit der Untersuchung, welche von den zwei Gleichungen die richtige ist, beschäftigt. Die Bildung aber des Schwefelwasserstoffs und der Kohle schienen entschieden für die erste zu sprechen.

Phenylessigsaures Blei mit einem grossen Ueberschuss von Schwefel giebt ausser Stilben noch einen anderen leichter schmelzbaren Körper mit dessen Untersuchung ich mich gegenwärtig befasse.

Schliesslich muss ich noch erwähnen, dass die Ausbeute an Stilben im ersten Falle eine sehr bedeutende ist, und in Berücksichtigung der Leichtigkeit, mit welcher man das phenylessigsaure Baryum erhält, ist die angegebene Methode der Darstellung des Stilbens die beste.

Lemberg, 17. März 1873. Universitäts-Laboratorium.

---

119. Joh. Stingl: Ueber den Graphit.

(Eingegangen am 19. März.; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim).

Im 4. Hefte dieser Berichte (1873) befindet sich eine Abhandlung von Prof. C. Rammelsberg über den Graphit, welche mich veranlasst, eine vorläufige Mittheilung über denselben Gegenstand zu veröffentlichen, da ich seit längerer Zeit mit der Untersuchung von Graphit und Graphitsäure beschäftigt bin [1]).

Behufs Darstellung der Graphitsäuren muss der zur Verwendung kommende Graphit von seinen Aschenbestandtheilen befreit werden, was nur dann vollständig gelingt, wenn man den Graphit sehr fein zerkleinert und die Operationen der Reinigung mit schmelzendem Alkali, Königswasser und Flusssäure wiederholt. Am Schwierigsten lässt sich der blätterige Graphit, besonders Ceylongraphit, von seinem

[1]) Siehe Dingler's polyt. Journal. Bd. CXCIX, S. 429 und Bd. CC, S. 55.

Gehalte an Kieselsäure befreien. So gab derselbe, nachdem er, wie Brodie angiebt, unter Wasser in der Achatreibschale zu feinen Blättchen zerkleinert war, nach zweimaligem Behandeln mit obigen Reinigungsmitteln noch 0.42 pCt. unverbrennlichen Rückstand. Wurde die so gereinigte Partie abermals in der Reibschale, wie früher erwähnt, gerieben und nochmals der Einwirkung der angegebenen Agentien unterworfen, so ergab sich in 100 Theilen ein unverbrennlicher Rückstand von 0.12 pCt.

Böhmischer und steierischer Raffinade-Graphit, die nach dem Zerreiben ein sehr zartes Pulver darstellten, auf die angegebene Art gereinigt, ergaben unwägbare Spuren von unverbrennlichen weissen Flocken [1]).

Der Gehalt an unverbrennlichem Rückstande in einem und demselben gereinigten Graphit ist daher sehr veränderlich und richtet sich nach dem Grade der Feinheit des zerkleinerten Materials, was erklärlich ist, wenn man berücksichtigt, dass der in schmelzendem Kali, Königswasser und Flusssäure unlösliche Graphit die Aschenbestandtheile umhüllt und vor der Einwirkung der Lösungsmittel theilweise schützt.

Was die Einschlüsse und Aschenbestandtheile betrifft, so sei vorläufig erwähnt, dass gewissen Graphiten ein grosser Theil des Eisenoxydhydrates durch Salzsäure entzogen werden kann, während bei anderen Graphiten dies nicht gelingt, da die ganze Menge des Eisenoxyds in der in Säuren unlöslichen Modification enthalten ist. Im steierischen Graphit kommt ferner Quarz in Stücken vor, die so mürbe sind, wie geglühter und hierauf abgeschreckter Kiesel.

Bezüglich des Unterschiedes zwischen „amorphem" und „blätterigem" Graphite, wie ihn Brodie zuerst aufstellte, muss ich bemerken:

Graphitsäure nach den Methoden von Brodie [2]) und Gottschalk [3]) aus fein geschlemmtem und auf die oben beschriebene Art gereinigtem steierischen Graphite dargestellt, zeigt unter dem Mikroskope keine Krystallblättchen, sondern stellt ein schön gelbes amorphes Pulver dar, welches die von Brodie angegebenen, nachher von Gottschalk bestätigten Eigenschaften der Graphitsäure und deren Zusammensetzung besitzt. — Dieselben Eigenschaften zeigt Graphitsäure aus böhmischem geschlemmten und nachher gereinigten Graphite.

Die Graphitsäuren, erhalten aus Ceylongraphit, sowie aus dem sogenannten Flintze des Passauer Graphites, ferner aus dem, aus feinen Blättchen bestehenden Graphite, der bei der Oxydation der Soda-Roh-

---

[1]) Siehe Gottschalk Journ. f. pr. Chemie. 95, 326 und Löwe Journ. für pr. Chemie. 66, 186.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 114, S. 6.

[3]) Journ. f. dr. Chemie. 95, S. 326.

lauge mittelst Luft sich in einem bestimmten Momente an der Oberfläche der rothglühenden Schmelze abscheidet, erscheinen unter dem Mikroskope aus Krystallblättchen bestehend.

Wird ferner Graphitsäure aus böhmischem und steierischem Graphite durch Erhitzen zersetzt, so besitzt die hierbei sich bildende schwarze Masse (eine Verbindung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff) ausser den schon von Gottschalk angegebenen Eigenschaften noch die, dasselbe ein bedeutendes Abfärbungsvermögen und grosse Deckkraft besitzt, so, dass selbe in der Hinsicht den feinsten Kienruss bei Weitem übertrifft; während der Zersetzungs-Rückstand, herrührend aus den Graphitsäuren mit blätteriger Structur nicht abfärbt und gar keine Deckkraft besitzt.

Diese letzteren Eigenschaften, Farbe und Deckkraft, scheiden in der Praxis scharf die Graphite in „amorphe" und „blätterige"; denn überall, wo es gilt, Graphit als Färbematerial zu verwenden, wird nur nach dem amorphen, also dem böhmischen, steierischen, österreichischen u. s. w. Raffinade-Graphite gegriffen. Handelt es sich hingegen um Graphit für die Schmelztiegelfabrication, so ist neben den Aschenbestandtheilen und dem Grade der Verbrennbarkeit die Blättchenstructur eine der Anforderungen, die an den Graphit gestellt werden, da man weiss, dass solcher Graphit, weil dichter, länger dem Feuer widersteht und die Blättchenstructur dem Reissen der Tiegel entgegenwirkt, indem bei raschem Temperaturwechsel die Blättchen sich leicht verschieben und dabei doch einen Zusammenhang beibehalten.

Deuten diese Eigenschaften nicht auf eine krystallinische Structur, auf eine dichtere Atomlagerung im blätterigen Ceylongraphite, im Passauer Flintze und im Graphite aus der Soda-Rohlauge? Ich bin übrigens damit beschäftigt zu untersuchen, ob die Graphitsäure wirklich eine krystallinische Verbindung ist.

Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse der Elementar-Analyse der Graphitsäure a) aus steierischem, b) aus böhmischem Graphite verglichen mit den Resultaten der Analysen anderer Graphitsäuren:

	Brodie.		Gottschalk.		a.	b.
C	61.11	61.04	56.89	56.99	55.73	56.23
H	1.85	1.85	1.72	1.77	1.87	1.83
O	37.04	37.11	41.39	41.24	42.35	41.94

Was nun den Graphit aus Soda-Rohlauge betrifft, wie selber in der Aussiger Sodafabrik erhalten wurde, so habe ich aus demselben die Graphitsäure dargestellt, mit deren weiterer Untersuchung ich beschäftigt bin, und denselben einer quantitativen Analyse unterzogen, obschon mir keine bedeutenderen Quantitäten zur Verfügung standen.

Die Analyse ergab: C 79.70 pCt., Asche 21.04

Der Kohlenstoff wurde nach Art der Elementar-Analyse bestimmt. Wasserstoff konnte in der durch stärkeres Erhitzen getrockneten Partie nicht nachgewiesen werden. Die Asche stellte ein zinnoberrothes Pulver dar und enthielt in 21 Theilen:

Eisenoxyd 11.27 Theile
Kieselsäure 10.05

Um über die Natur der Eisenverbindung Aufschluss zu bekommen, wurde eine abgewogene Partie mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, hierauf mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, die filtrirte Lösung durch Wasserstoff reduzirt und das Eisenoxydul mit Chamäleonlösung titrirt.

100 Theile des hierzu verwendeten Graphites enthalten 11.49 pCt. Eisenoxyd, was mit der oben angegebenen Menge dieses Oxydes (in der Asche) nahezu stimmt und zeigt, dass das Eisen als Oxyd-Verbindung in diesem Graphite enthalten ist.

Dieser Gehalt an Eisenoxyd legt die Vermuthung nahe, dass der Graphit nicht dadurch entsteht, dass die Cyannatrium-Verbindungen der Rohlauge durch den Sauerstoff der Luft in Natriumhydroxyd, Stickstoff und Graphit zerlegt werden, wie allgemein angenommen wird, sondern dass die Graphit-Bildung in diesem Falle das Produkt eines secundären Processes ist, indem nämlich das Cyannatrium und Ferrocyannatrium zunächst durch den Sauerstoff der Luft in Kohlenoxyd, Stickstoff und Natriumhydroxyd — neben Eisenverbindungen — zerlegt werden. Gleichzeitig wird das als Doppelverbindung gelöste Schwefeleisen oxydirt. Das Kohlenoxyd kann nun auf das Eisenoxyduloxyd in der Art wirken, dass Kohlenstoff in Form von Graphit abgeschieden und das Eisenoxydul in Oxyd übergeführt wird [1]). Für diesen Vorgang spricht auch der Umstand, dass man früher, als die Rohlauge mittelst Salpeter oxydirt wurde und man die unlöslichen Eisenverbindungen durch Absetzenlassen entfernte, bevor die Masse bis zur Rothgluth erhitzt wurde keine Graphitbildung beobachtete.

Ich bin damit beschäftigt, diese meine Ansicht experimentell zu prüfen.

Zum Schlusse will ich noch einige Bemerkungen über die Art der Kohlenstoffbestimmung im Graphite erwähnen. Ich habe durch Untersuchung mehrerer verschiedener Graphite gefunden, dass die beste Methode zur Kohlenstoffbestimmung immer die nach Art der Elementar-Analyse ist, da nur nach dieser Methode der Kohlenstoffgehalt in den meisten Fällen richtig bestimmt werden kann, während eine Kohlenstoffbestimmung aus dem Glühverluste des Graphits an der Luft Fehler mit sich bringt, wenn die Graphite kohlensauren

[1]) L. Gruner. Ann. Chem. Pharm. 161, S. 122.

Kalk, Schwefeleisen und Eisenoxydhydrat als Aschenbestandtheile enthalten, was sehr häufig der Fall ist. Dass unter diesen Umständen beim Verbrennen an der Luft auch andere Processe als blosse Kohlensäure-Bildung aus dem Kohlenstoffe des Graphites und dem Sauerstoffe der Luft vor sich gehen, braucht nicht erst erwähnt zu werden.

Welche Differenzen man im Kohlenstoffgehalte bekommen kann, je nachdem man einmal die gebildete Kohlensäure wägt, oder den Kohlenstoff aus der Differenz bestimmt, zeigen folgende Beispiele:

Graphit aus Soda-Rohlauge gab:

	Glühverlust.	Direct bestimmt.
C	81.08 pCt.	79.7 pCt.

Die Asche war nach dem Verbrennen des Graphits an der Luft blutroth und enthielt Eisenoxydul.

Graphit von Kallwang im Paltenthale in Steiermark gab:

	Differenz.	Direct bestimmt.
C	43.6 pCt.	41.97 pCt.

Dieser Graphit enthielt 6.4 pCt. kohlensaueren Kalk.

Graphit von Sct. Lorensen in Steiermark enthielt:

	Differenz.	Direct bestimmt.
C	68.6 pCt.	69.1 pCt.

Dieser Graphit enthielt 2.10 pCt. Kupferkies.

Sobald meine Arbeiten über Graphit und Graphitsäure und über die Bildung des Graphites aus Rohlauge beendet sind, werde ich ausführlicher darüber berichten.

Wien, Laboratorium des Prof. Bauer.

---

120. Jul. Post: Vorläufige Mittheilungen über Orthonitrophenolsulfosäuren, Amidophenolsulfosäuren und ein neues Nitrophenol.

(Eingegangen am 23. März; verlesen in der Sitzung von Herrn Oppenheim.)

Auf meinen Bericht (s. d. Berichte V. 852) über eine neue Nitrophenolsulfosäure aus Orthonitrophenol bemerkte Schiff in einer Correspondenz (d. Ber. V. 1055), dass diese Säure bereits von Koerner dargestellt und im „*Giornale di Science naturali ed economiche di Palermo*“ beschrieben sei. Diese Zeitschrift ist so wenig bekannt (sie befindet sich nicht einmal in der Königl. Bibliothek in Berlin), dass Koerner selbst in einem neuerlichen Abdrucke seiner Arbeit in der „*Gazzetta Chimica*“ bemerkt, keine italienische, ja keine europäische Zeitschrift habe von derselben Notiz genommen. Auch der „Jahresbericht“ hat sie nicht beachtet. Als ich jene Mittheilung von

Schiff las, hatte ich bereits das saure und neutrale Bleisalz, die neutralen Salze des Kupfers, Natriums, Bariums und Calciums untersucht. Die letzteren drei befanden sich auch unter den von Koerner studirten. Während die Angaben über den Wassergehalt des Natrium- und Bariumsalzes bei ihm und mir übereinstimmen, hat Koerner für das Kalksalz die Formel $C_6 H_3 (NO_2) \begin{matrix} O \\ SO_2 O \end{matrix} \Big\} Ca + H_2 O$ [1]) aufgestellt, während ich $2\frac{1}{2} H_2 O$ gefunden hatte (d. Ber. V. 852). Ein neuer Versuch mit einer grösseren Menge vielfach umkrystallisirten Salzes hat meine Angabe bestätigt. Koerner hatte nur bis 170° erhitzt, während das Salz einen grossen Theil seines Wassers erst bei 270° verliert. Die Bestimmung wird dadurch sehr erschwert, dass es, vollständig entwässert, selbst über Schwefelsäure mit grosser Begier Wasser anzieht. Ich behalte mir eine genaue Beschreibung der Salze, namentlich des eigenthümlichen Verhaltens der Bleisalze bis zum Abschlusse vergleichender Untersuchungen vor, die ich zwischen dieser und der sehr ähnlichen isomeren Säure aus Nitrophenol (Schm. 45°) unternommen habe. In Betreff der Darstellung der Orthonitrophenolsulfosäure, bei der Koerner behufs Reinigung Thierkohle und Aether anwenden musste, sei nur noch bemerkt, dass dieselbe vortrefflich ohne Anwendung dieser Mittel gelingt, wenn man beim Einfügen des Orthonitrophenols nicht nur nicht erwärmt, sondern auch die Reactionswärme möglichst zu mildern sucht. Die Anwendung eines bedeutenden Ueberschusses von Schwefelsäure schadet nicht; längeres Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur befördert die Bildung von Sulfosäure, zugleich aber auch eine weitere Zersetzung. Will man diese vollständig vermeiden, so muss man die Mischung von Schwefelsäure und Orthonitrophenol gleich weiter verarbeiten. In diesem Fall ist ein nicht unbeträchtlicher Theil des letzteren unangegriffen geblieben. Derselbe stört aber gar nicht und wird vollständig wiedergewonnen, wenn man, wie folgt, verfährt: Das erwähnte Gemisch wird in Wasser gegossen, filtrirt und mit gestossenem Marmor behandelt, dadurch die Schwefelsäure entfernt und das Kalksalz des Nitrophenols und der Nitrophenolsulfosäure gebildet. Setzt man zu der Lösung derselben Chlorbarium, so fällt das sehr schwer lösliche Barytsalz der Nitrophenolsulfosäure als rothbraunes Krystallpulver vollständig aus, während Nitrophenolbarium gelöst bleibt. Durch Zersetzung des letzteren mit einer Säure wird alles unangegriffene Nitrophenol wiedergewonnen. Setzt man zu dem Nitrophenolsulfobarium nach und nach soviel starkverdünnte Schwefelsäure, bis die rothbraune Farbe desselben in matt-

---

[1]) Koerner's Angabe in beiden Veröffentlichungen lautet: „*Gr.* 0,8532 *di sale perdevano a* 170° *gr.* 0,2032 *di acqua corrispondente a* 7,12 pCt. *mentre la formola richiede* 6,54 pCt.". Dieselbe enthält einen Fehler, denn einem Wasserverluste von 0,2032 Gr. auf 0,8532 Salz entsprechen etwa 24 pCt.

gelb übergegangen ist, so hat man mit geringem Verluste eine wässerige Lösung der Säure gewonnen, aus der dieselbe gleich in schönen grossen Prismen krystallisirt.

Kolbe und Gauhe haben bekanntlich durch Nitrirung von Parasulfophenol dieselbe Säure bekommen, welche Kekulé durch Sulfurirung von gewöhnlichem Nitrophenol darstellte. Durch Nitrirung von Metasulfophenolkalium habe ich ebenfalls eine Säure erhalten, welche mit der durch Sulfurirung von Orthonitrophenol gebildeten identisch zu sein scheint. Jedoch wünsche ich erst mehrere Salze derselben genau zu untersuchen, bevor ich die Identität bestimmt ausspreche.

Armstrong hat gefunden, dass bei der Behandlung der Nitrophenolsulfosäure aus Nitrophenol (Schm. 45°) mit Chlor und Brom eine verschiedene Reaction eintritt, je nachdem man in wässriger oder alkoholischer Lösung arbeitet. Im ersten Falle wird die Sulfogruppe und ein Atom Wasserstoff eliminirt und zwei Chlor- resp. Bromatome treten in das Benzol ein. Im zweiten Falle wird nur ein viertes Wasserstoffatom substituirt, es bildet sich Chlor- resp. Bromnitrophenolsulfosäure. Jod dahingegen wirkt sowohl in wässriger wie in alkoholischer Lösung nur im letzten Sinne, es bildet sich stets Jodnitrophenolsulfosäure. Ich werde in gleicher Weise die andere Nitrophenolsulfosäure aus Orthonitrophenol untersuchen.

Interessant für die Frage der Beeinflussung von substituirenden Bestandtheilen im Benzol auf neu eintretende von entgegengesetztem Charakter, war die Untersuchung der Amidophenolsulfosäuren. Von den beiden Nitrophenolen ausgehend kann man auf zwei verschiedenen Wegen zu diesen Körpern gelangen; und die bisherige Ansicht über die Art der Beeinflussung lässt erwarten, dass diese beiden Wege jedesmal zu verschiedenen Substanzen führen. Wird nämlich Nitrophenol amidirt und darauf sulfurirt, so müsste ein Amidosulfophenol entstehen, welches verschieden ist von dem durch Amidirung der aus demselben Nitrophenol dargestellten Nitrophenolsulfosäure erhaltenen; dasselbe gilt von Orthonitrophenol. Ich habe diese Operationen mit beiden Nitrophenolen vorgenommen und dabei vier Amidosulfophenole erhalten, von denen merkwürdigerweise die aus einem und demselben Nitrophenol derivirenden jedesmal identisch zu sein scheinen. Ich kann das letztere noch nicht bestimmt aussprechen, da alle diese Körper weder mit Säuren noch mit Basen ausgeprägte, zur Untersuchung geeignete Verbindungen eingehen, und somit erst die ferneren Substitutionsproducte eine sichere Entscheidung hierüber gestatten. Mehrere Schwefelbestimmungen haben für alle vier Verbindungen die Formel $C_6H_3\begin{matrix}NH_2\\SO_2\\OH\end{matrix}OH$ bestätigt. Da je zwei Paare derselben in Aussehen,

Krystallform, Löslichkeit, soweit die letztere beim Umkrystallisiren zu erkennen, übereinstimmten, so konnten vorläufig nur genaue Wasser- und Löslichkeitsbestimmungen für die Entscheidung der Identitätsfrage zu Hülfe genommen werden. Auch diese sind noch nicht beendet, da, wahrscheinlich wegen der Entstehung von Hydrat und Anhydrid nebeneinander, die Wasserbestimmungen bisher zu keinem auf die Formel gut passenden Gehalte führten und da andererseits, wegen der Schwerlöslichkeit und Leichtzersetzlichkeit beim Eindampfen auch die Löslichkeitsbestimmungen einen längeren Zeitraum in Anspruch nehmen.

Salzsaures Orthoamidophenol in kleinen Mengen in rauchende Schwefelsäure gefügt, löst sich unter Erwärmung darin auf; die Salzsäure perlt dabei heraus und kann durch kurze Erwärmung auf dem Wasserbade vollständig entfernt werden. Giesst man die Mischung nun in kaltes Wasser, so scheidet sich die Orthoamidophenolsulfosäure als schneeweisses krystallinisches Pulver fast vollständig ab. Durch öftere Umkrystallisation erhält man sie in ganz kleinen derben Würfeln, zum grössten Theil in Form feiner, weicher, atlasglänzender Nadeln. Die kleinen sich zuerst bildenden Würfel gehen, wieder gelöst, in die Form der Nadeln über. Schon bei blossem Kochen findet eine geringe Zersetzung statt; die Lösung wird erst hell, dann dunkelroth und die Krystalle erhalten eine etwas graue Färbung. In kaltem Wasser ist dieser Körper sehr wenig löslich, bei 15° erfordert ein Theil etwa 2800 Theile Wasser. In siedendem Wasser ist der Grad der Löslichkeit ein mittlerer. — Die Wasserbestimmungen ergaben meistens 7½ %, während die Formel 8,6% für ein Molekül H_2O verlangt. Ich vermuthe, wie bereits angedeutet, dass die kleinen Würfel, welche sich beim Umkrystallisiren jedesmal im Anfange bilden, anhydritisch sind und den Wassergehalt herabstimmen. Nur bei langsam und aus kalter Lösung auskrystallisirter Substanz wird sich ein zur Wasserbestimmung geeigneteres Material gewinnen lassen. — Da sich nach der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure immer die freie Verbindung abschied, so ist an keine Verbindung des an sich schon so sauren Körpers mit Säuren zu denken. Mit Alkalien und alkalischen Erden findet Vereinigung statt. Kohlensaures Kalium wird unter Aufbrausen zersetzt; aber gleichzeitig findet eine so weitgehende Zersetzung der Substanz selbst statt, dass an eine Untersuchung nicht zu denken ist. Es wurde versucht, zur Darstellung des Barytsalzes die wässrige, bereits dunkelbraun gefärbte Lösung im luftleeren Raume einzudampfen. Die Zersetzung schritt aber nichtsdestoweniger rasch fort. Denselben Erfolg hatte ein Versuch, durch langsames Verdunsten über Schwefelsäure zur Untersuchung geeignete Krystalle zu gewinnen. Es hinterblieb ein schwarzer Syrup.

Alle die genannten Eigenschaften theilt das Amidosulfophenol, welches durch Amidirung der aus Orthoamidophenol dargestellten Nitro-

phenolsulfosäure gewonnen wurde. Die Darstellung geschah mittelst Zinn und Salzsäure, da die Behandlung mit Schwefelammonium zu keinem Resultate führte. Das Amidosulfophenol schied sich beim Erkalten der salzsauren Lösung in weissen, weichen, glänzenden Nadeln ab. Die erste Wasserbestimmung dieses Körpers vor einer Umkrystallisation führte zu 8.42 % (1 Mol. H_2O entsprechen 8.69 %). Aber bei späteren Krystallisationen wurde stets viel weniger Wasser gefunden.

Amidophenol, aus bei 45° schmelzendem Nitrophenol gewonnen, löst sich gleichfalls in rauchender Schwefelsäure unter Erwärmung auf und färbt dieselbe dabei schön dunkelroth. Beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich auch hier bereits Krystalle aus, deren Menge beim Erkalten zunimmt. Aber dieses Amidosulfophenol ist bedeutend löslicher, als das der Orthoverbindung. Die von den ausgeschiedenen Krystallen durch Filtration getrennte Mutterlauge wird mit Chlorbarium versetzt, bis alle Schwefelsäure ausgefällt und durch Salzsäure ersetzt ist. Aus der eingedampften Lösung scheiden sich, wie anfangs aus der schwefelsauren, kleine derbe Würfel ab, die das Licht stark reflectiren. Sie sind anfangs farblos mit einem röthlichen Scheine, und werden bei weiterem Umkrystallisiren mehr und mehr roth, zuletzt dunkelbraun. Man kann dieser Zersetzung dadurch begegnen, dass man in einem Wasserstoffstrome eindampft. Dann haben die Krystalle stets ein farbloses glänzendes Aussehen, krystallisiren in schönen, grossen, regelmässigen, schiefen Würfeln, wie der Doppelspath und erreichen oft eine Grösse von etwa 8 Cubikcentimetern. Wiewohl auch hier der Wassergehalt noch verschieden gefunden wurde, so deuteten doch die meisten Bestimmungen auf ½ Molekül Wasser, entsprehend 4.55 %.

Alle diese Eigenschaften characterisiren auch das aus Nitrophenolsulfosäure (aus bei 45° schmelzendem Nitrophenol) durch Reduction mit Zinn und Salzsäure erhaltene Amidosulfophenol. Beide Verbindungen geben, wie ihre entsprechenden Isomeren, mit Basen Verbindungen, die aber so zersetzlich sind, dass sie sich der Untersuchung entziehen. — Eine genaue vergleichende Löslichkeitsbestimmung durch Verdunstung im Exsiccator wird auch für dieses Paar zur Entscheidung über Identität und Nichtidentität beitragen.

Bei keiner der beiden Sulfurirungen wurde die Bildung von mehr als einem Körper beobachtet.

Schliesslich theile ich noch mit, dass bei der Nitrirung von Phenol neben den beiden bereits bekannten, noch ein drittes, sehr niedrig schmelzendes Mononitrophenol entsteht. Apotheker Siebert in Orb, der mir eine grössere Menge von Nitrophenol dargestellt hat, übersandte mir ein schon roh gereinigtes Oel, welches in ganz geringer Quantität mit den letzten Theilen des Nitrophenols beim Abdestilliren

desselben mit Wasserdämpfen übergeht. Durch heisses Wasser gelang es die grösste Menge des bei 45° schmelzenden Nitrophenols davon zu trennen und durch häufige Bindung an Kali, darauf folgende Zersetzung mit Schwefelsäure und Destillation mit Wasserdämpfen zu reinigen. Zuletzt wurde das aus zinnoberrothen Nadeln bestehende Kaliumsalz aus Alkohol umkrystallisirt und analysirt. Es wurden gefunden 21.85 % Kalium. Die Formel verlangt 22.03. Die Wasserbestimmung ergab $\frac{1}{2}H_2O$, nämlich 4.72 % (gefordert 4.83 %). Doch möchte ich die letztere Mittheilung über den Wassergehalt mit Vorbehalt machen, da der Schmelzpunkt zeigte, dass die Verbindung noch nicht vollständig rein war. Dieselbe schmolz zwischen — 7° u. + 2°. Es scheint mir aber die Existenz eines dritten Nitrophenols nachgewiesen zu sein, denn der Einwurf, die Substanz, welche ich unter Händen hatte, sei ein Gemisch der beiden bekannten Nitrophenole, ist dadurch beseitigt, dass dieselbe oft und mit Leichtigkeit mit Wasserdämpfen überdestillirt wurde. Nur die geringe Menge des neuen Kaliumsalzes, die mir zur Verfügung stand, hält mich ab, der Analyse volle Beweiskraft zuzuschreiben.

Man hat in der letzten Zeit Nitrirungen vorgenommen, welche dadurch ein reines und vollständig unzersetztes Product gaben, dass Eisessig als Lösungsmittel angewandt wurde. Ich beabsichtige auch bei einer neuen Nitrirung des Phenols nach dieser Vorschrift zu arbeiten, werde dadurch die lästigen höheren Nitroproducte vermeiden und vielleicht eine grössere Menge des neuen Nitrophenols erhalten. — Bei dem bisher üblichen Verfahren ist die Ausbeute eine so geringe, dass man an eine gründliche Durchforschung des Körpers nicht denken kann.

Göttingen, 21. März 1873.

---

121. Theodor Petersen: Betrachtung über die Chinonkörper.

(Eingegangen am 24. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

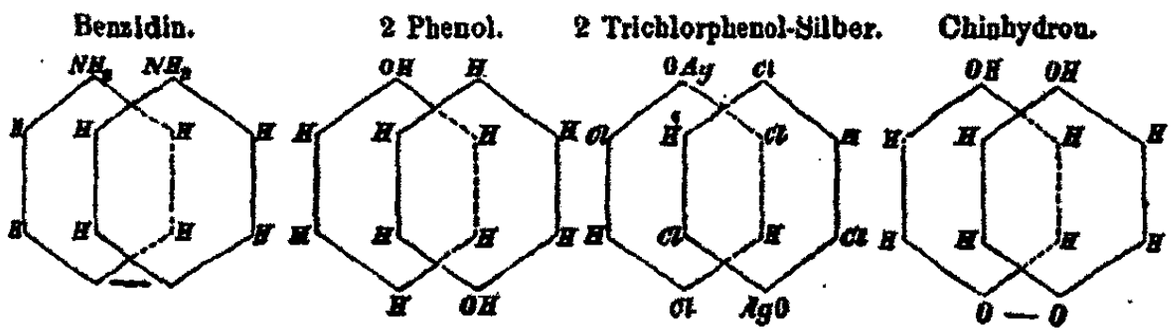
Vor wenigen Tagen hatte ich die Ehre, der Gesellschaft in einer grösseren Abhandlung darzuthun, dass die beiden Oxhydrylgruppen im Resorcin 1.3, im Brenzcatechin 1.2 und im Hydrochinon 1.4 gestellt sind, überhaupt die drei Reihen disubstituirter Benzolkörper scharf und, wie ich glaube, unanfechtbar zu kennzeichnen. Von der grossen Menge sich sofort ergebender Schlussfolgerungen wurden nur einige zunächst liegende schliesslich resümirt, denn die Arbeit durfte nicht länger liegen bleiben, da bereits einige meiner Resultate bekannt geworden waren. So konnte ich bezüglich der Chinone nur Weniges einfliessen lassen, obgleich die neue Schreibweise des Hydrochinons

meine Aufmerksamkeit alsbald den Chinonkörpern zugeführt hatte, von welchen das Anthrachinon mich ganz speciell interessirt.

Bezüglich der Constitution dieser merkwürdigen Klasse von Körpern warfen sich mir nun unwillkürliche Betrachtungen nach zwei Richtungen auf.

I.

Bei entsprechender Oxydation liefern nicht nur solche Monobenzolkörper Chinon, denen, wie ich gezeigt, die Parastellung zukommt (Hydrochinon, Diamidobenzol von 140° Schm.), sondern ebensowohl Dibenzolkörper in der doppelten Parastellung (Benzidin) und geeignete einfach substituirte Benzole (Phenol, Anilin). Diese Reactionen werden sogleich recht klar bei Verdoppelung der üblichen Chinonformel, wonach die betreffenden Monobenzole umgekehrt neben einander gelegt Chinon liefern würden. Ein nettes Beispiel ähnlicher Art ist auch das Trichlorphenol (wie ich bemerkte, wohl ohne Zweifel 1, 2, 4, 6, OH bei 1 gedacht), welches nach der Beobachtung von Faust als Silberverbindung vermittelst verdünnter Salpetersäure äusserst leicht Dichlorchinon und Chlorsilber liefert. Ag und Cl treten in ihre beliebte Copulation, nascirender Sauerstoff stellt sofort die Chinongruppirung her. Weiter unterstützt das Chinhydron bei Annahme der älteren, doch wohl wahrscheinlichsten Formel $C_{12}H_{10}O_4$ die Idee der Formelverdoppelung des Benzochinons.



Auch die verdoppelte Anthrachinonformel erscheint mir nicht gerade unverträglich mit dem Verhalten dieses Körpers, welcher alsdann die zweite Graebe-Liebermann'sche Anthracenformel vorausgesetzt, zu einem durch O_2, O_2 an den kürzeren Armen fest zusammengeankerten Doppelkreuz sich gestalten würde. Die leichte Bildung des Anthrachinons bei Einwirkung oxydirender Mittel auf Anthracen erklärt sich bei der exponirten Stellung der betreffenden 2 H-Atome ebenso leicht nach der doppelten wie nach der einfachen Formel. Bei der Verdoppelung des Chinonmoleküles würde die Gruppe —O—O— grosse Aehnlichkeit mit der Diazogruppe —N:::N— erhalten.

Andere Chemiker haben die Formelverdoppelung des Benzochi-

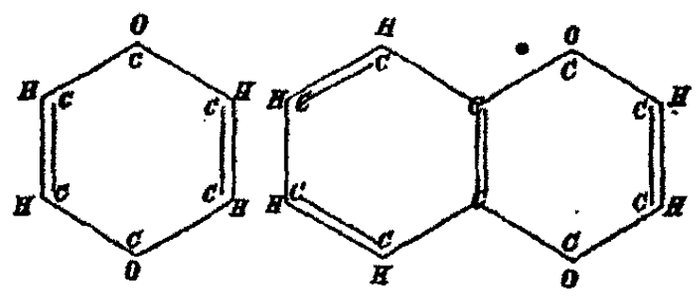
nons bekanntlich ebenfalls in Erwägung genommen, namentlich Ador bei Besprechung des Phtalyls.

II.

Hofmann's Versuche über die Schwere des Chinondampfes sprechen auf der anderen Seite entschieden zu Gunsten der üblichen Formel $C_6 H_4 O_2$. Ich dachte nun, indem dieses Chinon sich ja nicht als ungesättigte Verbindung verhält wie Kohlenoxyd, dem mit Leichtigkeit zwei einwerthige oder eine zweiwerthige Function zuaddirt werden kann, anfangs an eine Verknüpfung der beiden Sauerstoffatome im Innern des Moleküles. Bei näherer Betrachtung konnte mir eine solche Formulirung des Benzochinons jedoch nicht recht einleuchten besonders gegenüber der neuen Fittig'schen Anthrachinonformel, welche mir mehr und mehr gefiel, für welche mir meiner Ansicht nach auch das Anthracendihydrür $C_{14} H_{10} . H_2$ als Beweismittel vorgebracht werden kann, welches letztere doch wohl am wahrscheinlichsten durch H_2-Addition an den mittleren C_2 nach deren Entkuppelung entsteht. Ich bin sodann für das Benzochinon zu einer neuen Vorstellung gelangt, welche mir auch gegenüber den anderen Chinonen in hohem Grade wahrscheinlich erscheint.

Wir kennen Additionsprodukte des Benzols, z. B. das Benzolhexachlorid, bei denen die Bindungen der Kohlenstoffatome unter sich verändert sein müssen. Bei dem Benzochinon (und den Chinonen überhaupt) ist wohl derselbe Fall eingetreten. Indem ich mich also einerseits für die Fittig'sche Anthrachinonformel entscheide, werde ich andererseits gedrängt, die beiden anderen bekanntesten Chinone wie folgt zu formuliren.

Benzochinon. Naphtochinon.



Die grosse Stabilität des Anthrachinons würde sich dergestalt nicht nur dadurch erklären, dass die Chinongruppirung sehr symmetrisch mehr im Innern des Moleküles stattfindet wie bei anderen Chinonen, sondern ausserdem dadurch, dass zu seiner Entstehung nur zwei benachbarte Kohlenstoffe aus ihrer gegenseitigen Verknüpfung gelöst werden, die anderen Bindungen aber nach wie vor dieselben bleiben.

Weitere Dampfdichtebestimmungen von Chinonkörpern auszuführ-

ren erscheint immerhin von hohem Interesse. Ich erlaube mir in dieser Hinsicht noch auf das leicht in grösserer Menge rein zu erhaltende, ziemlich flüchtige Dichlorchinon aufmerksam zu machen.

Frankfurt a. M. 22. März 1873.

---

122. A. Geuther: Zur Geschichte der Hydrate einbasischer Säuren.

(Eingegangen am 24. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In der Pariser Correspondenz vom 9. December 1872 (d. Berichte V. S. 1057) berichtet Hr. A. Henninger, dass Grimaux in der Pariser chem. Gesellschaft vom 6. Decbr. theoretische Speculationen über die Constitution der Hydrate organischer einbasischer Säuren mitgetheilt habe, dahin gehend, dass sie als Glycerine (denen er den Namen Carberine beilegt) zu betrachten seien, z. B.

$$CH\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right. \text{ und } CH^3 \cdots C\left\{\begin{matrix}OH\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

und dass Grimaux daraus „wichtige Schlüsse ziehe, welche zwei bisher unerklärte Thatsachen beseitigen, nämlich die anomalen Dampfdichten der Fettsäuren und die Existenz des sauren essigsauren Kaliums von Melsens, der Acetobuttersäure, der Acetopropricnssäure."

Nach dieser Ansicht nämlich betrachte Grimaux die „Essigsäure, da sie bei niederer Temperatur die Dichte 4.14 besitzt als Diessigsäure:

$$CH^3 \cdots CH\left\{\begin{matrix}C^2H^3O^2\\OH\\OH\end{matrix}\right.$$

das saure essigsaure Kalium als

$$CH^3 \cdots CH\left\{\begin{matrix}C^2H^3O^2\\OK\\OH\end{matrix}\right.$$

und die Acetobuttersäure als

$$CH^3 \cdots CH\left\{\begin{matrix}C^4H^7O^2\\OH\\OH\end{matrix}\right. \text{"}$$

Zu der anfangs mitgetheilten Ansicht von Grimaux bemerkt Henninger: „Diese Ansicht ist nicht ganz neu, denn im Jahre 1870 hat Hr. Wislicenus den Hydraten dieselbe Constitution beigelegt. Die letztere Abhandlung enthält jedoch nur Andeutungen und war überdies Hrn. Grimaux völlig unbekannt geblieben; andererseits wäre diese Anschauungsweise ja nur ein gefälliges Formelspiel, wollte man dabei stehen bleiben."

Auf diese Anschauungen Henninger's habe ich das Folgende zu erwidern:

1) habe ich zu constatiren, dass ich in meinem „Lehrbuch der Chemie, gegründet auf die Werthigkeit der Elemente. Jena 1870. C. Doebereiner", dessen I. Theil von 27 Bogen (etwa $\frac{3}{5}$ des Ganzen) Ende October 1869 im Buchhandel erschien, nicht nur diese Anschauungsweise für die Kohlenstoffsäuren, sondern für alle Säuren und Basen entwickelte als eine allgemeine Consequenz der Werthigkeitslehre (vgl. daselbst S. 69 das Capitel „Hydroxyl") und von ihr als Erklärungsprincip eine so ausgedehnte Anwendung gemacht habe, dass es hier natürlich nicht möglich ist, alle die Stellen anzuführen, welche davon Zeugniss ablegen, da es fast jede Seite meines Lehrbuchs thut, welche von Säuren, Basen und Salzen handelt.

2) Die Mittheilung, welche Wislicenus's Ansichten „über die Natur der wässrigen Säuren" enthält, entstammt einem Vortrag, welchen derselbe am 7. November 1870, also ein ganzes Jahr später, als der I. Theil meines Lehrbuchs im Buchhandel erschienen war, in der Züricher chem. Gesellschaft gehalten hat (d. Berichte III S. 971). Wislicenus behandelte hauptsächlich die wässrige Salpetersäure, bei welcher er die Existenz der Verbindung $NO_3H + 2OH_2 = NO_5H_5$ neu bewies und „welche", wie es dort wörtlich heisst „Wislicenus mit Geuther als Nitrogenpentahydrat $N(OH)_5$ auffasst." Es ist in dieser Mittheilung allerdings unterlassen worden, anzuführen, dass sich diese meine Ansichten in meinem Lehrbuch ausgesprochen finden, nämlich was die Salpetersäure anlangt auf S. 103 u. 104 unter „Monhydroxyl-Salpetersäure" und „Perhydroxyl-Salpetersäure".

Wenn es dann am Schluss der Züricher Mittheilung bezüglich der Kohlenstoffsäuren heisst: „dieselben Anschauungen auf die organischen Säuren der Reihe $C^nH^{2n}O^2$ angewendet, werden für die Producte ihrer Vereinigung mit Wasser die Formeln $C^nH^{2n}O^2 + OH^2$ oder $C^mH^{2m+1}C(OH)^3$ ergeben, für welch letztere Annahme die Existenz des sogenannten Orthoameisensäureäthers spricht", und dann nur noch vom Zerfallen dieser „Polyhydrate" in der Wärme die Rede ist, so muss ich

3) constatiren, dass in meinem Lehrbuch viel weitergehende Schlüsse aus der Existenz dieser Säuren gezogen sind. Es heisst da nämlich auf S. 168 von der Ameisensäure einestheils:

„Sie ist eine einbasische Säure, die man mit dem Namen Monhydroxyl-Ameisensäure bezeichnen kann zum Unterschied von einer Trihydroxyl-Ameisensäure: $CH^4O^3 = \overset{IV}{C}\underset{(OH)^3}{H}$, welche für sich und als Metallsalz nicht, wohl aber als Aethylverbindung gekannt ist.... Die Monhydroxyl-Ameisensäure steht zur Perhydroxyl-Ameisensäure in

ähnlicher Beziehung wie die Monhydroxy-Phosphorsäure zur Trihydroxy-Phosphorsäure" und auf S. 175 von der Essigsäure anderntheils:

„Die Essigsäure ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Die dabei stattfindende Volumcontraction ist am grössten, wenn auf 1 Mgt. Säure 1 Mgt. Wasser kommt, wenn also eine Säure von der Zusammensetzung $C^2 H^6 O^3$ entsteht, d. h. eine Trihydroxy-Essigsäure $= C^2 \begin{matrix} H^3 \\ (OH)^3 \end{matrix}$ Dieselbe hat das spez. Gewicht 1 075 aber keinen constanten Siedepunkt, sondern zerfällt beim Destilliren in verdünntere und concentrirtere Säure, welche beide ein geringeres spec. Gewicht besitzen. . . . . Die Salze der Essigsäure, die Acetate, entsprechen meist der Monhydroxysäure. Salze der Trihydroxysäure kennt man gar nicht; indess sind sogen. saure, richtiger übersaure Salze[1]) der Essigsäure und Doppelsalze bekannt, welche als Abkömmlinge von ihr aufzufassen sind. Die übersauren Salze nämlich, welchen die Zusammensetzung: $(C^2 H^3 \overset{I}{M} O^2 + C^2 H^4 O^2)$ zukommt, erscheinen als saure Salze einer Trihydroxy-Essigsäure, in welcher der Wasserstoff einer Hydroxylgruppe durch die einwerthige Gruppe $C^2 H^3 O$, das Acetyl, ersetzt ist:

$$C^2 \begin{matrix} H^3 \\ O\,(C^2 H^3 O) \\ OH \\ O\overset{I}{M} \end{matrix}$$

Die Doppelsalze der Essigsäure haben die Zusammensetzung: $(C^2 H^3 \overset{I}{M}_a O^2 + C^2 H^3 \overset{I}{M}_\alpha O^2)$ und $(C^2 H^3 \overset{I}{M}_a O^2 + 2\, C^2 H^3 \overset{I}{M}_\alpha O^2)$, wobei M_a und M_α verschiedene Metalle bezeichnen. Sie lassen sich folgendermassen formuliren:

$$C_2 \begin{matrix} H^3 \\ O\,(C^2 H^3 O) \\ O\overset{I}{M}_a \\ O\overset{I}{M}_\alpha \end{matrix} \quad \text{und} \quad C^2 O C^2 \begin{cases} H^3 \\ O\,(C^2 H^3 O) \\ O\overset{I}{M}_\alpha \end{cases} \begin{matrix} H^3 \\ O\overset{I}{M}_a \\ O\overset{I}{M}_\alpha \end{matrix} \quad "$$

In Betreff anderer Kohlenstoffsäuren verweise ich auf mein Lehrbuch. Das Angeführte genüet, um zu zeigen, dass weder die Ansichten von Grimaux noch ihre Anwendungen neu sind. Es ist nicht meine Schuld, wenn Hrn. Grimaux und Hrn. Henninger meine bezüglichen vor nunmehr über 3 Jahren erschienenen Veröffentlichungen bis jetzt unbekannt geblieben sind.

Jena, Mitte März 1873.

---

[1]) Vergl. auch „Uebersaure Salze" der Säuren des Schwefels, des Selens und des Tellurs p. 87 meines Lehrbuchs.

123. Ed. Schaer: Bemerkungen zur Mittheilung von H. Fudakowsky, „Zur Lehre von dem Activwerden des Sauerstoffs bei langsamen Oxydationen.“ [1])

(Eingegangen am 24. März; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim).

Die in genanntem Aufsatze vorgeführten interessanten Thatsachen, die ich nach eigenen Versuchen ebenfalls bestätigen kann, veranlassen mich ihrer theoretischen Wichtigkeit halber zu einigen ergänzenden Notizen. Es schliessen sich jene Mittheilungen unmittelbar den Schönbein'schen Untersuchungen über die langsame Oxydation der ätherischen Oele an, und es muss hierbei erwähnt werden, dass in den bezüglichen trefflichen Arbeiten Schönbein's nicht allein die beiden Klassen der sauerstofffreien und sauerstoffhaltigen Oele, sondern auch eine Reihe anderweitiger Kohlenwasserstoffe berücksichtigt wurde. Zu diesen letztern gehören u. a. auch das amerikanische Petroleum und das Steinkohlenbenzol, welche beide Materien, wie dies Schönbein in mehreren Arbeiten [2]) schon im Jahre 1866 nachwies, mit dem Terpentinöl und den damit isomeren ätherischen Oelen die Eigenschaft theilen, — aus belichteter atmosphärischer Luft (weit langsamer in der Dunkelheit) namhafte Mengen von Sauerstoff aufzunehmen, unter Bildung von Ameisensäure und ihrer Homologen durch Oxydation, wohl auch durch molekulare Umlagerungen, zu „verharzen,“ hierbei aber einen Theil des absorbirten Sauerstoffs in einem eigenthümlich-thätigen Zustande, — doch von Ozon abweichend — längere Zeit zurückzuhalten, während dagegen die über dem Oele stehende Luft, während der Dauer der Belichtung, die Reaction des Ozons zeigt. Versuche mit reinem Benzol aus Benzoësäure sind meines Wissens von Schönbein nicht angestellt worden, und es bilden daher die oben erwähnten Beobachtungen über das „Activwerden“ des Petroleumbenzins und des reinen Benzols eine willkommene Bestätigung und Erweiterung der von Schönbein über das Petroleum und Benzol gesammelten Erfahrungen. — Ich will hier noch erwähnen, dass nicht allein die Insolation begünstigend auf die langsame Oxydation der Kohlenwasserstoffe und die dabei stattfindende Ozonisirung des Sauerstoffs einwirkt, sondern auch die Wärme, innerhalb gewisser Temperaturgränzen, denselben beschleunigenden Einfluss auszuüben vermag. Im Jahre 1866 [3]) habe ich gelegentlich einer Versuchsreihe zur Bestätigung der Schönbein'schen Untersuchungen „über den Antozongehalt der Harze“ nachgewiesen, dass bei sorgfältiger, vor directem Lichte geschützter Destillation eines Gemenges von Wasser

[1]) Diese Berichte VI, 106.

[2]) Erdm. J. f. pr. Chem. XCVIII, 257; C, 469. CII, 145. Sitzgsber. d. Münchener Akad. 1866. II, 42; 487.

[3]) Schweiz. Wochenschrift f. Pharm. 1866. S. 347 u. f.

mit Terpentinöl, Wachholderöl, Citronenöl und anderen Terebenen in einem relativ grossen Luftvolum sowohl das Destillat, als der Destillationsrückstand in seiner wässrigen Schicht sehr deutliche Reactionen auf Wasserstoffsuperoxyd zeigt, während das übergegangene aufschwimmende Oel sich in seinen chemischen Eigenschaften so darstellt, als ob es einige Zeit hindurch beleuchtetem Sauerstoff ausgesetzt gewesen wäre.

In ähnlicher Weise verhalten sich manche sauerstoffhaltige ätherische Oele und, wie ich nach neuern Versuchen gleich hinzusetzen will, auch die durch fractionirte Destillation gesonderten Kohlenwasserstoffe des Petroleums, sowie das aus Steinkohlentheer erhaltene Benzol mit seinen nächstverwandten Homologen. Da aber, wie schon Schönbein gelegentlich des Petroleums und Benzols bemerkt, diese Substanzen in weit weniger auffallendem Grade als die eben genannten ätherischen Oel das Activ-werden des Sauerstoffs bewirken, so ist es zuweilen nothwendig, dieselben nicht nur in einem grössern Luftvolum, sondern mehrmals nacheinander der Destillation bei mässiger Temperatur zu unterwerfen, um ein Produkt zu erhalten, das die Reaction des Wasserstoffsuperoxyds zeigt. Wird eine solche Destillation bei ätherischen Oelen mit hohem Siedepunkte, wie Terpentinöl, ohne Gegenwart von Wasser, vorgenommen, so tritt bei dem Contacte mit der Luft des Destillationsgefässes ohne Zweifel ebenfalls Ozonisirung des Sauerstoffs ein, doch nur so lange, als die höhere Temperatur des Siedepunktes nicht erreicht ist, bei welcher, wie längst bekannt, der active Sauerstoff wieder in den gewöhnlichen Zustand übergeht, diejenigen Moleküle ausgenommen, die entweder nach der neuern Theorie der Dissociationsphänomene sich der Zersetzung entziehen oder aber sich innig, d. h. ihrer ganzen Valenz nach mit Kohlenstoff und Wasserstoff vereinigen. Selbstverständlich lässt sich der eben erwähnte Einfluss der Wärme auf die langsame Verbrennung der Kohlenwasserstoffe ebenso deutlich, ja noch besser beobachten, wenn statt der Destillation in möglichst grossen Gefässen die Erwärmung in einem constanten Luftstrome vorgenommen wird. —

Was nun die Theorie dieser Erscheinungen betrifft, auf deren Erklärung auch H. Fudakowsky in seinem Aufsatze noch zurückkommt, so hat bekanntlich Schönbein in dem charakteristischen Verhalten der ätherischen Oele zum Sauerstoff eine Hauptstütze seiner Lehre von der „Polarisation" des Sauerstoffs bei der langsamen Oxydation erkannt, wie denn überhaupt diese Theorie, obwohl verschiedener Auffassung fähig, in den an neuen Thatsachen so reichen Forschungen Schönbein's die mannigfachste experimentelle Bestätigung erfahren hat. Es ist hier nicht der Ort, die Annahme des „Ozons" und „Antozons" sowohl in freiem Zustande als besonders in den sich gegenseitig desoxydirenden „Ozoniden" und „Antozoniden" näher zu

erörtern, obwohl diese Frage, durch mehrere neuere Untersuchungen scheinbar erledigt, noch eine durchaus offene genannt werden muss, insofern für uns jene Ausdrücke nicht nur leere Namen für ganz hypothetische Körper sind, sondern einfache, kurze Bezeichnungen für mehrere deutlich zu unterscheidende Zustände des Sauerstoffs.

Soll das eigenthümliche Verhalten der Terebene und der dem Benzol verwandten Kohlenwasserstoffe gegen den Sauerstoff im Sinne Schönbein's, zugleich im Lichte der neuen physikalischen Chemie aufgefasst werden, so müsste es, im Einklang mit den theoretischen Andeutungen von Fudakowsky, etwa folgendermaassen formulirt werden.

„Eine Reihe von Kohlenwasserstoffen, insbesondere die ätherischen Oele aus der Gruppe der Terebene vermögen bei ihrer langsamen Verbrennung — zumal unter Mithülfe des Lichtes und der Wärme — den Sauerstoff in charakteristischer Weise zu verändern. Die zweiatomigen Sauerstoff-Moleküle werden gespalten, und von den so frei werdenden Sauerstoffatomen bilden die einen mit weitern Sauerstoff-Molekülen unter Verdichtung freies Ozon, in Form dreiatomiger Sauerstoff-Moleküle, während andere an die kleinsten Kohlenwasserstofftheilchen sich in einer Art anlagern, die uns vor der Hand noch gänzlich unbekannt bleibt, jedenfalls aber einer besondern activen Modification des Sauerstoffs entspricht. Das gebildete Ozon wird von dem ätherischen Oele zunächst physikalisch absorbirt, um darnach sofort zur eigentlichen Oxydation unter Bildung saurer Produkte zu dienen; der andere Antheil activen Sauerstoffs dagegen, der, wenn eine Vermuthung statthaft scheint, an den Kohlenwasserstoff entweder der Struktur des Wasserstoffsuperoxydes analog, oder aber als einzelnes Atom halb physikalisch, halb chemisch gebunden ist, verhält sich dem Oele gegenüber anscheinend indifferent und vermag lange Zeit, ja bis zum vollständigen Austrocknen zu sprödem Harze [1]) in übertragbar-activem Zustande jene lockere Verbindung mit der organischen Substanz zu bilden, welche Schönbein als „organisches Antozonid" bezeichnete, weil sie, dem Wasserstoffsuperoxyd durchaus analog, die Reaktionen des Ozons erst unter Mitwirkung gewisser Stoffe (der sogen. Ozonüberträger) manifestirt. Nichtsdestoweniger wirkt auch dieser im „activgewordenen" Kohlenwasserstoff als „Antozon" festgehaltene Sauerstoff, wenn auch langsam, oxydirend auf denselben ein, wie daraus hervorgeht, dass der Gehalt an „Antozon", der nach Schönbein sich bis auf 5 Proc. des betreffenden Oeles steigern lässt, allmälig, besonders unter dem Einfluss höherer Temperatur sich um das fünf- bis sehnfache vermindert."

Von besonderer Wichtigkeit für die Deutung dieser Verhältnisse

---

[1]) Erdm. J. f. prakt. Chem. XCIX, 19.

und den Schönbein'schen Annahmen keineswegs ungünstig ist die Thatsache, dass beim Durchleiten ozonhaltiger Luft durch einen noch unveränderten Kohlenwasserstoff (z. B. Benzin) derselbe zunächst nicht „activ" wird und, wie ich als weiteres bedeutsames Factum noch hinzufügen will, auch bei Gegenwart von Wasser, während dieser Zeit kein Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Offenbar wird in diesem Falle, wie Fudakowsky es andeutet, das Ozon-Molekül unter Abgabe eines direct oxydirend wirkenden O-Atom's zerlegt, und das in der Flüssigkeit zurückbleibende gewöhnliche Sauerstoffmolekül unterliegt später derselben Veränderung, wie der Sauerstoff, der durch Schütteln atmosphärische Luft mit dem Kohlenwasserstoff von letzterem absorbirt wird, oder auf irgend eine Art in denselben gelangt.

Wäre nun aber in dem sogenannten activen Terpentinöl oder Benzin nur eine Art (mehr oder weniger gebundenen) activen Sauerstoffs zugegen, und wäre die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd lediglich aufzufassen als eine die Oxydation organischer Substanz durch „Ozon" begleitende Oxydation des Wassers durch „Ozon", wie dies in neuester Zeit manche Chemiker annehmen, so müsste offenbar bei der directen Behandlung besagter Kohlenwasserstoffe durch den auf chemischem Wege erhaltenen ozonhaltigen Sauerstoff jene „active" Verbindung sich mit besonderer Leichtigkeit bilden und bei Zufügen von Wasser Wasserstoffsuperoxyd in entsprechender Menge entstehen. Nach Fudakowsky's Versuchen, die sich mit übereinstimmendem Erfolge, und noch auffallender bei der Klasse der Terebene ausführen lassen, ist dies aber nicht der Fall, sondern das dem Luftstrom beigemengte Ozon verschwindet unter Bildung sauerer Produkte, und das „Activ-Werden" sowie die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd erfolgt in der gleichen Zeitdauer und in derselben Weise, als wenn die organische Substanz von vornherein unter dem Berührungseinflusse gewöhnlichen Sauerstoffs stände.

Ueberdiess lässt sich nicht nur nach frühern Versuchen [1]) der von den sauerstofffreien ätherischen Oelen aufgenommene übertragbare Sauerstoff durch Behandlung mit Ozoniden, wie Kaliumpermanganat, Kaliumferrat und Bleihyperoxyd, (auch wässriges Chlor und Brom) unter Sauerstoffentwicklung aus denselben entfernen (während Baryumhyperoxyd und die sogenannten „Antozonide" sich indifferent verhalten), sondern ich habe vor einigen Jahren [2]) auch noch die merkwürdige Beobachtung mitgetheilt, dass ätherische Oele, die neben einer namhaften Quantität Sauerstoff im „Antozon-Zustande" noch physikalisch-absorbirtes Ozon enthalten und demnach mit Guajaklösung, Indigotinktur und Jodkaliumkleister schon directe

---

[1]) Schweiz. Wochenschrift f. Pharm. 1866, 347 u. f.
[2]) Schweiz. Wochenschrift f. Pharm. 1869, 248 u. f.

Ozonreactionen geben, welche aber beim Zufügen von „Ozonüberträgern“ (wie Hämatoglobin, Diastase, Eisenoxydul, Platinmohr) sich sofort bedeutend verstärken, beim Schütteln mit angesäuertem Wasser ein höchst sonderbares Verhalten zeigen. Unter diesen Umständen geht nämlich der eine Sauerstoffantheil (das „Antozon“ Schönbein's) unter Bildung von H^2O^2 auf das Wasser über, und wenn diese Behandlung so lange fortgesetzt wird, bis das Wasser keine Wasserstoffsuperoxyd-Reaktion mehr zeigt, vermag das abgetrennte Oel immerhin noch die obengenannten Reaktionen unmittelbar hervorzubringen, jedoch ohne dass nun dieselben durch Diastase, resp. durch Malzauszug noch irgendwie verstärkt würden, mit anderen Worten, das „Antozon“ ist an das Wasser getreten, das „Ozon“ im Oele zurückgeblieben. Wenn aber, wie es allerdings einfacher zu lehren wäre, Ozon sich mit Wasser zu Wasserstoffsuperoxyd zu verbinden vermöchte, so müsste bei der Behandlung eines „activ-gewordenen“ Terebens mit Wasser doch wohl derjenige Sauerstoff mit Vorliebe an letzteres übergeben, der, am lockersten gebunden, die Reactionen des freien Ozons zeigt, und wir müssen daher schliessen, dass bei der langsamen Oxydation der Kohlenwasserstoffe der Sauerstoff sich in zwei active Modificationen spaltet, von denen die eine (das „Antozon“ Schönbein's) durch die leichte Uebertragbarkeit auf Wasser (nebenbei durch eine auffallende Indifferenz gegen die organische Substanz) charakterisirt ist, während die andere, das „Ozon“, diese Eigenschaft höchst wahrscheinlich nur nach dem Uebergange in den „Antozonzustand“ erlangt.

Es darf vielleicht angenommen werden, dass, wie es auch Schönbein mannigfach äussert, diese Differenzirung des Sauerstoffs bei allen langsamen Verbrennungen, d. h. bei Einwirkung von Luft und Wasser auf organische und unorganische Materien stattfindet, wenn auch selbstverständlich diese Annahme die oft vertheidigte und ebenso oft bekämpfte Existenz freien Antozons noch keineswegs präjudicirt. — Zürich, im März 1873.

---

124. H. Hübner und P. Hässelbarth: Ueber Bromtoluolabkömmlinge, als Beweismittel für die Natur der Bromtoluole.

(Eingegangen am 26. März.)

Zur Abrundung der vielen zerstreut veröffentlichten Untersuchungen über die Stellung des Bromatoms zum Methyl in den Bromtoluolen waren noch folgende Versuche auszuführen, die wir hier ganz kurz andeuten wollen [1]) und an dieselben eine Bemerkung anschliessen,

[1]) Eine zusammenfassende Darlegung dieser sämmtlichen Verhältnisse wird nächstens in den Ann. Chem. Pharm. erscheinen.

über die Art, in welcher der eine von uns den Beweis für die Stellung des Bromatoms im krystallisirten Bromtoluol mit Hülfe dieser Versuche zu vollenden gedenkt.

Zunächst kam es darauf an, noch einmal die Anzahl der aus ganz reinem krystallisirtem Bromtoluol entstehenden Bromsulfotoluolsäuren festzustellen. Es wurde daher reines, noch dreimal aus Alkohol umkrystallisirtes Bromtoluol in die Bariumsalze der Bromtoluolsulfosäuren übergeführt. Die fünf ersten Krystallisationen der Bariumsalze bestanden aus reinem β-Parabromtoluolsulfosauren Barium

$$(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2O)_2Ba + H_2O,$$

dann schied sich aus der sehr eingeengten Flüssigkeit das α-Salz

$$(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2O)_2Ba + 7H_2O$$

(früher γ-Salz genannt) ab, zuletzt neben diesem Salz wieder etwas β-Salz. Es war also nur α- und β-Salz entstanden.

Vom β-Salze wurden noch folgende andere Salze abgeleitet:

1) β-Parabromtoluolsulfosaures Natrium,

$$C_6H_3.CH_3.Br.SO_2ONa + H_2O.$$

Es bildet farblose, vierseitige Säulen.

2) β-Bleisalz, $(C_6H_3.CH_3.Br.SO_2O)_2Pb + 3H_2O$. Bildet weisse Nadeln.

3) β-Parabromtoluolchlorid, $C_6H_3.CH_3.Br.SO_2Cl$. Bildet aus Chloroform krystallisirt, stark riechende Tafeln, die bei 35° schmelzen.

β-Parabromnitrotoluolsulfosäure.

Wird die β-Säure in rauchender Salpetersäure gelöst, so erhält man eine zugehörige Nitrosäure, die aus Aether in kleinen Blättchen krystallisirt und einen sehr bitteren Geschmack hat.

1) β-Bariumsalz, $(C_6H_2.NO_2.CH_3.Br.SO_2O)_2Ba + 2H_2O$. Das Salz bildet kleine, lösliche, gelbliche Nadeln.

2) β-Bleisalz, $(C_6H_2.NO_2.CH_3.Br.SO_2O)_2Pb + 3H_2O$. Die Verbindung ist äusserst löslich und bildet lange Nadeln.

3) β-Kupfersalz, $(C_6H_2.NO_2.CH_3.Br.SO_2O)_2Cu + 6H_2O$. Das Salz bildet mikroskopische, vierseitige, hellgrüne Säulen.

4) β-Silbersalz, $(C_6H_2.NO_2.CH_3.Br.SO_2O)_2Ag$. Mikroskopische Nadeln.

5) β-Strontiumsalz, $(C_6H_2.NO_2.CH_3.Br.SO_2O)_2Sr + 7H_2O$. Das Salz bildet sehr lösliche, gelbliche Nadeln.

6) Das Natriumsalz der Nitrosäure ist zu löslich um es gut krystallisirt erhalten zu können.

α-Parabromnitrotoluolsulfosäure.

Diese Säure wurde wie die entsprechende β-Säure dargestellt, sie bildet kleine, schwach gelb gefärbte, zerfliessliche Nadeln. Die Salze dieser Säure treten in 2 Gestalten auf, die sich aber wohl nur durch ihren Krystallwassergehalt unterscheiden.

1) α-Bariumsalz, $(C_6H_2.NO_2.CH_3.Br.SO_2O)_2Ba + H_2O$ Das Salz bildet feine Nadeln oder derbe dem Salmiak ähnliche Krystalle.

2) α-Bleisalz, $(C_6H_2.NO_2.CH_3.Br.SO_2O)_2Pb + 2\frac{1}{2}H_2O$ (die Octaeder). Das Salz krystallisirt in glänzenden, farblosen Octaedern oder in dünnen Nadeln.

3) α-Strontiumsalz, $(C_6H_2.NO_2.CH_3.Br.SO_2O)_2Sr + 5H_2O$. Diese Verbindung bildet fächerartig gruppirte Nadeln.

Oxydation des α-Bromsulfotoluols aus krystallisirtem Bromtoluol.

G. Weiss hat die β-Parabromtoluolsulfosäure oxydirt und die entstandene Sulfobenzoesäure untersucht; hier sollen die Salze der entsprechenden α-Parabromtoluolsulfobenzoesäure beschrieben werden.

1) Das saure Kaliumsalz, $C_6H_3.Br.(SO_2OK)COOH + H_2O$. Bildet lange, farblose Nadeln.

2) Das neutrale Bariumsalz, $C_6H_3.Br.SO_2O.Ba.COO + \frac{1}{2}H_2O$. Bildet dünne, glänzende, farblose Blätter.

3) Das neutrale Bleisalz, $C_6H_3.Br.SO_2O.Pb.COO + 2H_2O$. Bildet kleine, farblose, glänzende zu Gruppen vereinigte Nadeln.

4) Das Calciumsalz bildet sehr lösliche Nadeln.

Durch die hiermit abgeschlossenen Untersuchungen über die vom krystallisirten Bromtoluol abgeleiteten Sulfosäuren ist es vielleicht wahrscheinlich gemacht, dass das krystallisirte Bromtoluol die Para-Stellung (1.4) hat. Um diesen Theil der Untersuchung, diesen Nachweis der Para-Stellung endgültig festzustellen, bleibt noch übrig zu zeigen, dass wir aus einem der Bromnitrotoluole, die sich vom krystallisirten Bromtoluol ableiten, durch Vertretung der Nitrogruppe durch die $SO_2.OH$-Gruppe, etwa nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_3.CH_3.Br.N_2 \\ \vdots \\ C_6H_3.CH_3.Br.NH \end{matrix} + SO_2.OH.H = \begin{matrix} C_6H_3.CH_3.Br.SO_2OH + \\ C_6H_3.CH_3\ Br.NH_2. \end{matrix}$$

dieselbe Sulfosäure erhalten können, die wir (vielleicht neben anderen Sulfosäuren) aus demselben zuerst benutzten Bromnitrotoluol durch Einführung der SO_2OH-Gruppe neben die Nitro-Gruppe (oder die in Amido-Gruppe umgewandelte Nitro-Gruppe), und darauf folgende Entfernung der Nitro-Gruppe bilden können.

Kann man auf zwei derartigen Wegen aus einem Methylbenzol, mit einem durch irgend eine Gruppe oder einen Grundstoff vertretenen Benzolwasserstoffatom zu demselben Methylbenzol mit zwei vertretenen Wasserstoffatomen gelangen, so muss das ursprüngliche Methylbenzol in dem ein durch eine Gruppe oder einen Grundstoff vertretenes Wasserstoffatom ist, der Parareihe angehören, da nur bei der Parastellung zwei ganz gleichartig gestellte Wasserstoffatome vorkommen.

Die Ausführbarkeit dieses weitläufigen, aber doch gewiss wichtigen Versuchs wird augenblicklich im hiesigen Laboratorium geprüft.

Göttingen, im März 1873.

---

125. Josef Schreder: Ueber die Oxydationsprodukte des Colophoniums.

(Vorläufige Mittheilung; eingegangen am 27. März.)

Im Anschluss an die Untersuchungen über die Harze von Hlasiwetz und v. Barth, und auf des Ersteren Veranlassung habe ich eine Untersuchung der Oxydationsprodukte der sogenannten Terpenharze begonnen, welche nicht, wie die aromatischen und die Umbelliferenharze von schmelzenden Alkalien angegriffen und zersetzt werden, sich aber mit Salpetersäure zu noch nicht näher studirten Säuren oxydiren lassen.

Aus dieser Versuchsreihe theile ich als vorläufiges Resultat mit, dass das Colophonium neben einer gewissen Menge einer amorphen harzartigen Säure, die ich noch nicht genau charakterisiren kann, wesentlich Isophtalsäure, und, was sehr bemerkenswerth ist, reichlich jene Säure liefert, welche Bayer in seiner classischen Arbeit über die Derivate der Mellithsäure zuerst als „Trimellithsäure" beschrieben hat.

Ich besitze bereits an 500 Grm. so dargestellter Trimellithsäure, die mir ein erwünschtes Material für weitere Versuche mit dieser Verbindung sein wird.

Wien, Laboratorium des Prof. Hlasiwetz.

---

126. R. Benedikt: Ueber das einbasische Kalksaccharat.

(Eingegangen am 27. März.)

Französische Chemiker und unter ihnen besonders Peligot[1]) beschäftigten sich seit langer Zeit mit den für die Zuckerfabrikation so

[1]) Compt. rend. T. LIX. p. 980.

wichtigen Kalksaccharaten. Die meisten Schwierigkeiten machte die Darstellung des einbasischen Saccharates. Peligot vermischte zu diesem Zwecke Lösungen, die äquivalente Mengen Zucker und Kalk enthielten und fällte dann mit Alkohol aus. Bei geänderten Mengenverhältnissen besass jedoch der Niederschlag nicht mehr die für das einbasische Saccharat stimmende Zusammensetzung. Dies veranlasste Pelouze[1]) gelegentlich einer Revision der Arbeiten von Boivin und Loiseau zu der Bemerkung, dass das Bestehen eines einbasischen Saccharates als chemisches Individuum noch nicht bewiesen sei, indem der erhaltene Niederschlag seiner Darstellungsweise nach auch ein blosses Gemenge sein könne. Ueberdiess gibt er noch an, dass es ihm nicht gelungen sei, auf irgend einem Wege das bewusste Saccharat zu erhalten.

Ich hatte nun, bei Gelegenheit von Versuchen über die Darstellung eines Magnesiasaccharates die Beobachtung gemacht, dass beim Versetzen einer, aus Zuckerwasser und überschüssigem Kalkhydrat bereiteten Saccharatlösung mit Chlormagnesium ein Niederschlag von Magnesiahydrat entsteht, während gleichzeitig noch ein Theil des Kalkes in Lösung bleibt.

Diese Erscheinung lässt sich leicht mit Hülfe der Thatsache erklären, dass eine auf oben beschriebene Weise bereitete Saccharatlösung ein Gemenge von ein- und zweibasischem Kalke enthält, und dass letzterer durch Abgabe Eines Atomes Calcium an das Chlor des Chlormagnesiums sich in einbasisches Saccharat verwandelt, welches mit Chlormagnesium nicht mehr in Wechselwirkung tritt.

Zur Reingewinnung des nach dem eben beschriebenen Processe in Lösung erhaltenen Saccharates versetzte ich dieselbe mit Alkohol und wusch den erhaltenen Niederschlag wiederholt in einem engen Cylinder mit 60procentigem Alkohol aus, den ich dann stets durch Dekantiren vom Niederschlage trennte. Diese Operation muss zur Entfernung des sehr hartnäckig anhaftenden Chlorcalciums oft wiederholt werden, was den Uebelstand hat, dass leicht etwas von dem Saccharate durch zutretende Kohlensäure zerlegt wird. Es ist daher Arbeiten in bedeckten Gefässen, gelindes Erwärmen des zum Auswaschen benützten Alkoholes und Auskochen des dem letzteren zugesetzten Wassers dringend geboten.

Der Niederschlag wurde nach dem Auswaschen unter die Luftpumpe gebracht, wo er spröde und an den Kanten durchscheinend wurde; hierauf konnte man ihn, ohne die Absorption wägbarer Mengen Kohlensäure befürchten zu müssen, durch 1—2 Stunden in einem gewöhnlichen Trockenkasten der Temperatur von 100° C. aussetzen. Die Analyse des so erhaltenen Präparates ergab folgende Resultate:

---

[1]) Compt. rend. T. LIX, pag. 1073.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet für die Formel $C_{12}H_{20}CaO_{11}$
Calcium	10.78	10.67	10.80	10.52
Kohlenstoff	—	—	37.44	37.89
Wasserstoff	—	—	5.57	5.26
Sauerstoff	—	—	46.19	46.32

Der geringe Mehrgehalt an Calcium rührt wahrscheinlich von etwas beigemengtem kohlensaurem Kalke her. Beim Trocknen unter der Luftpumpe hält das Saccharat noch 2 Atome Wasser zurück und hat die Zusammensetzung

$$C_{12}H_{20}CaO_{11} + 2\,aq.$$

Der einbasische Zuckerkalk löst sich in kaltem Wasser leicht zu einer klaren Flüssigkeit, die sich beim Erhitzen durch Abscheidung des dreibasischen Saccharates trübt.

Alle Versuche zur Darstellung eines Magnesiasaccharates blieben erfolglos und bestätigen somit frühere Angaben, die schon auf diesen merkwürdigen Unterschied im Verhalten der beiden sonst so ähnlichen Basen Kalk und Magnesia hinweisen.

Wien, Polytechnikum.

---

127. G. Schultz: Ueber Diphenylbenzol.

(Eingegangen am 28. März.)

Beim Durchleiten von Benzol durch glühende Röhren entstehen neben Diphenyl einige höher als dieses siedende Körper, von denen Berthelot drei isolirt und als Chrysen, Benzerythren und Bitumen bezeichnet hat. Die von ihm gemachten Angaben habe ich insoweit bestätigt gefunden, als ich das Auftreten dieser Körper gleichfalls beobachtet habe. Beim Fraktioniren der Destillationsprodukte, welche beim Durchleiten von Benzol durch eine glühende Porzellanröhre erhalten werden, steigt, nachdem unverändertes Benzol und Diphenyl[1]) übergegangen sind, das Thermometer rasch über 360°. Es destillirt Anfangs ein hellgelb gefärbter, sofort erstarrender Körper (nach Berthelot Chrysen), dann bei höherer Temperatur eine bräunliche Substanz, die erst nach einiger Zeit fest wird (Benzerythren), während in dem Siedegefäss eine schwarze, theerartige Flüssigkeit zurückbleibt, die beim Erkalten zu einer spröden glänzenden Masse erstarrt (Bitumen).

---

[1]) Der Siedepunkt des Diphenyls wurde mit einem Geissler'schen Thermometer, dessen Quecksilber-Enden sich im Dampfe befanden, bei 254° gefunden (762^{mm} Bar.) Naphtalin destillirte unter denselben Umständen bei 217°. — Es stimmt dies besser mit der Angabe von Berthelot, der ihn bei 250° beobachtet hat, als mit der von Fittig, welcher ihn gleich 240° setzt, überein.

Von den nach dem Diphenyl übergehenden Antheilen habe ich bisher nur den ersten, der auch der bei weitem grössere ist, untersuchen können. Es gelang mir aus ihm durch Behandeln mit Alkohol zwei Kohlenwasserstoffe, einen leichtlöslichen, gut krystallisirenden, der bei ungefähr 85° schmilzt und bei 360° siedet, und einen schwerlöslichen zu isoliren, welcher letztere in Folgendem näher beschrieben ist. Befreit man das Rohprodukt durch Umkrystallisiren und Auswaschen mit Alkohol von dem oben angeführten leicht löslichen Kohlenwasserstoff und entfernt die gelben schmierigen Beimengungen mit Aether, so erhält man einen schneeweissen Körper, welcher bei 205° schmilzt und über 360° siedet. Er ist unlöslich in Wasser, löst sich selbst in kochendem Alkohol schwierig, leichter in Aether, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther und ziemlich leicht in Benzol, besonders beim Erwärmen. Bis in die Nähe des Schmelzpunkts erhitzt, sublimirt er in kleinen irisirenden Blättchen.

Nach dem von Berthelot angeführten Schmelzpunkte (200°) und den Löslichkeitsangaben müsste ich den beschriebenen Körper mit dem von ihm als Chrysen bezeichneten für identisch ansehen. Jedoch gelang es mir unter keinen Umständen eine Pikrinsäureverbindung zu erhalten. Ebensowenig habe ich je eine mit dem Chrysen aus Steinkohlentheer identische Verbindung bei den verschiedenen Versuchen, Diphenyl aus Benzol zu erhalten, auffinden können.

Die Analyse endlich führte ferner nicht zu der Formel $C_{18}H_{12}$ des Chrysens, sondern zu $C_{18}H_{14}$.

Nach der Entstehungsweise ist es am wahrscheinlichsten, dass der bei 205° schmelzende Kohlenwasserstoff als Diphenylbenzol,

$$C_6H_4\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\right.$$

zu betrachten ist.

Seine Bildung würde dann der Synthese des Diphenyls vollkommen analog sein, und wäre entweder so zu erklären, dass 1 Mol. Diphenyl sich mit 1 Mol. Benzol entsprechend folgender Gleichung unter Verlust von 2 Atomen Wasserstoff verbindet;

$$C_6H_5.C_6H_5 + C_6H_6 = C_6H_5.C_6H_4.C_6H_5 + H_2,$$

oder dass 3 Mol. Benzol unter Austritt von 2 Mol. Wasserstoff zusammentreten:

$$3\,C_6H_6 = C_{18}H_{14} + 2\,H_2.$$

Diese Anschauungsweise über die Constitution des betreffenden Kohlenwasserstoffs findet eine Stütze in dem Verhalten desselben zu Oxydationsmitteln. Wie das Diphenyl liefert er bei der Oxydation kein Chinon, sondern es wird eine Phenylgruppe in der Art zerstört, dass ein Kohlenstoffatom als Carboxyl zurückbleibt. Unter denselben Umständen, unter denen Diphenyl in Benzoësäure übergeht, liefert der obige Körper daher erst eine Diphenylcarbonsäure $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$,

und aus dieser bei weiterer Oxydation, indem die zweite Phenylgruppe ebenfalls in Carboxyl übergeht, Terephtalsäure. Hieraus geht nicht nur hervor, dass der obige Kohlenwasserstoff als Diphenylbenzol zu betrachten ist, sondern es ist auch bewiesen, dass die beiden Phenylgruppen zu einander in der Parastellung stehen. Die Constitution des bei 205° schmelzenden Kohlenwasserstoffs ist hierdurch vollständig aufgeklärt: er ist Paradiphenylbenzol.

Die Art der Bildung sowohl des von Riese[1]) dargestellten Diphenylbenzols aus Paradibrombenzol und Monobrombenzol mit Natrium, als auch die von ihm angeführten physikalischen Eigenschaften wiesen darauf hin, dass Riese's Kohlenwasserstoff mit dem von mir erhaltenen identisch sei. Nur in dem Verhalten zu Alkohol fand ich eine Abweichung. Riese giebt an, dass sein Diphenylbenzol selbst in siedendem Alkohol unlöslich sei, während ich den oben beschriebenen Kohlenwasserstoff zwar schwer, aber doch so löslich in kochendem Alkohol fand, dass ich ihn aus alkoholischer Lösung umkrystallisiren konnte. Ich stellte daher zum Vergleich Diphenylbenzol nach dem Riese'schen Verfahren dar und fand, dass der erhaltene Körper in allen Eigenschaften mit dem obigen übereinstimmte. Bei der Oxydation lieferte er gleichfalls eine Säure, deren allgemeines Verhalten auf eine Identität mit der unten beschriebenen hinwies, von der mir aber bisher nicht genügendes Material zu Gebote stand, um sie vollkommen rein zu erhalten und die vollständige Uebereinstimmung mit Sicherheit feststellen zu können. Jedoch glaube ich schon nach meinen bisherigen Beobachtungen es aussprechen zu dürfen, dass die Identität der Säuren aus dem Kohlenwasserstoff von Riese und aus den obigen nicht zweifelhaft ist.

Diphenylcarbonsäure, $C_{12}H_9$ COOH. Oxydirt man Paradiphenylbenzol in Eisessig mit dem fünffachen Gewichte krystallisirter Chromsäure, so fällt beim nachherigen Zusatz von Wasser ein Gemenge von unverändertem Kohlenwasserstoff und einer Säure aus, welche man durch Ausziehen mit Ammoniak und Ausfällen des Filtrats mit Salzsäure erhalten kann. Sie ist eine in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leichter lösliche Verbindung, die in büschelförmig gruppirten, bei 216—217° schmelzenden Nadeln krystallisirt. Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt sie leicht in langen nadelförmigen Krystallen. Ihre Salze zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit in Wasser aus. Das Ammoniaksalz, welches in büschelförmig gruppirten Blättern krystallisirt, ist in kaltem Wasser schwer löslich, das Barytsalz, aus dem Ammoniaksalz mit Chlorbarium erhalten, ist beinahe unlöslich.

Die Analyse der freien Säure führte zu der Formel $C_{13}H_{10}O_2$,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 164, 161.

das Barytsalz zeigte die Zusammensetzung $(C_{12}H_9 . COO)_2 Ba$ und enthielt kein Krystallwasser.

Erhitzt man die Säure mit gelöschtem Kalk, so zerfällt sie fast ganz glatt in Diphenyl und Kohlensäure. Sie ist demnach eine Diphenylcarbonsäure. — Oxydirt man sie in Eisessig mit Chromsäure, so erhält man beim Zusatz von Wasser einen schweren pulverförmigen Niederschlag, der die Eigenschaften der Terephtalsäure zeigt. Er erwies sich fast unlöslich in Aether, sublimirte bei höherer Temperatur ohne vorherige Schmelzung und bildete ein in Wasser schwer lösliches Barytsalz. Die Analyse gab ebenfalls für Terephtalsäure sprechende Zahlen, nur wurde der Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch gefunden, was noch auf eine Beimengung von Diphenylcarbonsäure hinwies.

Mit der von Ostermayer und Fittig vor Kurzem aus dem Phenanthrenchinon erhaltenen Diphenylcarbonsäure ist obige Säure nicht identisch, sondern isomer, da die erstere nach der Angabe von Fittig[1]) bei 110—111° schmilzt und mit Kalkhydrat erhitzt als Hauptprodukt Diphenylenketon liefert.

Vermuthlich wird sie dagegen aus der Diphenylsulfosäure zu erhalten sein, da es wohl anzunehmen ist, dass die Sulfogruppe beim Eintritt in das Diphenyl die Parastellung einnehmen wird, wie es bei dem Brom der Fall ist, von dem ich früher[2]) bewiesen habe, dass es sich bei dem Monobromdiphenyl in der Parastellung befindet. Ich habe Versuche über Synthese der Diphenylcarbonsäure aus Diphenyl nicht ausgeführt, weil über dieselbe nach der Angabe von Fittig in dem Tübinger Laboratorium gearbeitet wird. Zur Unterscheidung von der isomeren Säure aus Phenanthren wird man die von mir erhaltene Diphenylcarbonsäure zweckmäfsig als Paradiphenylcarbonsäure oder Paraphenylbenzoësäure bezeichnen.

Königsberg, den 25. März 1873.

---

128. W. Weith: Zur Synthese der aromatischen Säuren.

(Eingegangen am 31. März.)

In einer vor Kurzem[3]) erschienenen Abhandlung theilte ich mit, dass bei der Einwirkung von Kupferpulver auf Phenylsenföl sich durch Entschweflung Cyanphenyl bildet, welches dann sofort in das isomere Benzonitril übergeht. Seitdem habe ich gefunden, dass die Senföl-Kupferreaktion von allgemeinerer Anwendbarkeit ist, insofern sich auch die isomeren Tolylsenföle leicht in die zugehörigen Nitrile überführen lassen.

---

[1]) Diese Berichte 167.
[2]) Diese Berichte 682.
[3]) W. Weith, Diese Ber. VI, S. 210.

Ueberführung von Pseudotoluidin in Orthotoluylsäure. Zu den Versuchen diente ein Pseudotoluidin, das von Hrn. Bindschaedler in Basel dargestellt worden war. Aus demselben wurde, nach üblicher Weise, das von Girard [1]) beschriebene Pseudotolylsenföl, vom constanten Siedepunkt 227°, gewonnen.

Beim Erhitzen des Senföls mit Kupferstaub trat die Reaktion schon unterhalb 200° ein, sie war charakterisirt durch den auftretenden Cyanürgeruch und die Schwärzung des Kupfers. Nach einstündigem Erhitzen, im Oelbade unter Rückfluss wurde abdestillirt — das noch einmal über Kupfer rektificirte Destillat war schwefelfrei, überdies war der Geruch nach Cyanür in den des Benzonitrils umgeschlagen. Die farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit kochte constant bei 203—204° (corr.). (Uebrigens entsteht auch bei dieser Reaktion, wie bei der Entschweflung des Phenylsenföls, in merklicher Quantität ein hochsiedender, in feinen Nadeln krystallisirender Körper.)—

Das so erhaltene Orthotoluonitril wurde mit alkoholischem Kaliumhydrat verseift. Die vollständige Zersetzung gelingt nur schwierig, nach 3—4stündigem Erhitzen auf 130° war neben Ammoniak und Kaliumsalz ein Körper entstanden, der sich beim Verdampfen des Alkohols als braunes, krystallinisch erstarrendes Oel ausschied, und der bei näherer Untersuchung sich als Amid der Orthotoluylsäure erwies. —

Leicht und vollständig verläuft dagegen die Zersetzung des Nitrils, wenn es mit concentrirter Salzsäure einige Stunden auf etwa 200° erhitzt wird; die Reaktionsröhren enthalten nachher neben Salmiak die in langen breiten Spiessen krystallisirte Orthotoluylsäure.

Die Säure wurde durch Umkrystallisiren aus Wasser und Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Bei letzterer Operation schied sich ein Theil der Säure im Kühler ab und zwar in Form feiner weisser Nadeln, die genau bei 102° schmolzen, ein anderer Theil, der im Wasser gelöst war, wurde durch Eindampfen mit Kaliumcarbonat und Ausfällen mit Salzsäure gewonnen. Auch diese Fraktion besass den Schmelzpunkt 102°. Durch Sublimation trat keine Veränderung desselben ein. Die Verbrennung ergab 70.17 pCt. C und 5.99 pCt. H. Toluylsäure $C_8 H_8 O_2$ verlangt 70.58 C und 5.88 H Das durch Neutralisiren mit Doppelspathpulver dargestellte Calciumorthotoluylat krystallisirte, wie bereits Fittig und Bieber [2]) angeben, in feinen, dendritisch gruppirten leicht löslichen Nadeln und war nach der Formel $Ca(C_8 H_7 O_2)_2 + 2 H_2 O$ zusammengesetzt (gef. 11.56 pCt. Ca und 10.28 pCt. $H_2 O$ ber. 11.56 pCt. Ca und 10.40 pCt. $H_2 O$).

---

[1]) O. Meister, Correspondenz aus Zürich. März 1878.
[2]) Fittig und Bieber, Ann. Chem. Pharm. 156, S. 243.

Da sowohl das Calciumsalz der Ortho- als auch das der Metatoluylsäure mit 2 Mol. H_2O krystallisirt, überdies die Schmelzpunkte beider Säuren sehr nahe liegen (102° und 105°), wurde zur Charakterisirung der vorliegenden Toluylsäure die Nitroverbindung dargestellt. Aus heissem Wasser umkrystallisirt bildete sie feine weisse Nadeln, die genau den von Fittig und Bieber[1]) für Nitroorthotoluylsäure angegebenen Schmelzpunkt (145°) besassen.

Um die Identität mit Orthotoluylsäure zweifellos zu machen, habe ich schliesslich die erhaltene Toluylsäure der Oxydation durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure unterworfen. Metatoluylsäure lässt sich bekanntlich zu Isophtalsäure oxydiren (Ahrens), während Orthotoluylsäure, wie alle 1.2 Benzolderivate, von Chromsäure vollständig verbrannt wird (Fittig). Zur Begegnung des Einwandes, dass durch die Reinigungsoperationen etwa beigemengte Isomere verloren gegangen seien, diente zu dem Oxydationsversuch rohe, direct aus dem Kaliumsalz gefällte Säure. 1 Gramm derselben wurde mit 12 Gramm $K_2Cr_2O_7$ und 18 Gramm conc. H_2SO_4 verdünnt durch 3 Volumen Wasser, unter Rückfluss erhitzt. Schon beim ersten Aufkochen fand lebhafte, durch Kalkwasser constatirte Kohlensäureentwicklung statt. Nach 7 Stunden wurde die Operation unterbrochen, filtrirt, auf das Filter Ammoniak gebracht und die ammoniakalische Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt — sie blieb vollkommen klar. Zur Prüfung auf etwa in der Oxydationsmischung gelöste Säure wurde dieselbe mit Aether extrahirt, der beim Verdunsten bleibende Rückstand mit Ammoniak behandelt und die alkalische Flüssigkeit durch Salzsäure übersättigt. Es entstand eine höchst unbedeutende Trübung. — Die Toluylsäure war somit in kurzer Zeit vollständig verbrannt worden.

Diese Versuche beweisen, dass die aus dem Pseudotoluidin entstehende Säure wirklich Ortho- (1.2) Toluylsäure ist; sie können als eine neue Stütze betrachtet werden für die Richtigkeit der Anschauungen von Victor Meyer[2]) und Fittig[3]), die das Pseudotoluidin in die Klasse der Ortho- (1—2) Verbindungen eingereiht haben.

Orthotoluylamid $C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\CONH_2\end{matrix}$ (gef. 10.17 pCt. ber. 10.37 pCt. N). Die vorhin erwähnte, bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumhydrat auf Orthotoluonitril entstehende, dunkel gefärbte Krystallmasse wurde durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt. Derart wurden feine, sehr lange, seidenglänzende Nadeln erhalten, die in kaltem Wasser wenig, in heissem sehr leicht löslich waren. — Das Orthotoluylamid ist dem Benzamid äusserst ähnlich. Wie dieses löst es sich sehr leicht in Weingeist, ebenso in warmem

[1]) Fittig und Bieber, Ann. Chem. Pharm. 156, S. 245.
[2]) V. Meyer. Ann. Chem. Pharm. 156, S. 265 und 159, S. 22.
[3]) R. Fittig. Zeitsch. f. Chem. N. F. VII, 179 und VII, 586.

Aether und krystallisirt daraus in weissen atlasglänzenden Nadelbüscheln. Der Schmelzpunkt wurde zu 138° gefunden. Von concentrirter Salzsäure wird das Amid sehr leicht aufgenommen; die salzsaure Lösung auf 180—200° erhitzt liefert quantitativ genau auf 1 Mol. Salmiak 1 Mol. Orthotoluylsäure. Der Schmelzpunkt der aus dem Amid erhaltenen, wie üblich gereinigten Säure lag bei 102°. Die daraus dargestellte in feinen weissen Nadeln krystallisirende Nitrosäure schmolz bei 144—145°. —

Paratoluylsäure aus festem Toluidin. Krystallisirtes Toluidin wurde durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff in Sulfocarbtoluid übergeführt, das durch Erhitzen mit mässig verdünnter Schwefelsäure in Toluidin und Tolylsenföl (Schmelzpunkt 270°) gespalten wurde. Die Einwirkung des Kupfers auf Paratolylsenföl verläuft wie in den früher geschilderten Fällen; bei etwa 190° stellen sich Cyanürgeruch und Schwärzung des Kupfers ein. Die Ausbeute an Nitril bleibt indessen sehr hinter der aus Phenyl- und Pseudotolylsenföl zurück. Da mir nur 3—4 Grm. Paratolylsenföl zur Verfügung standen [1]) konnte das Paratoluonitril in diesem Falle nicht isolirt werden; es wurde vielmehr das Toluidin enthaltende Produkt der Entschweflung direct verseift. Die wie gewöhnlich isolirte und gereinigte Paratoluylsäure (gef. 70.20 pCt. C und 6.01 pCt. H. $C_8 H_8 O_2$ verlangt 69.59 pCt. C und 5.88 pCt. H) schmolz genau bei 177°. Das daraus durch Behandeln mit Doppelspathpulver dargestellte Calciumsalz krystallisirte in breiten, benzoesäureähnlichen Nadeln. Auch die Zusammensetzung entsprach dem Calciumparatoluylat $Ca (C_8 H_7 O_2)_2 + 3 H_2 O$ (gef. 14.6 pCt. $H_2 O$ und 13.01 pCt. Ca (im entwässerten Salze) ber. 14,8 pCt. $H_2 O$ und 12.90 pCt. Ca).

Zur Entschweflung aromatischer Sulfoharnstoffe. Gelegentlich der Untersuchung über Bildung von Triphenylguanidin haben Merz und ich [2]) nachgewiesen, dass das Sulfocarbanilid unter dem Einfluss der Wärme zunächst in Phenylsenföl und Anilin zerfällt. Es war deshalb zu erwarten, dass bei raschem Erhitzen von Sulfocarbanilid mit Kupferpulver wenigstens ein Theil des gebildeten Phenylsenföls durch directe Entschweflung in Phenylcyanür resp. Benzonitril übergehe. Der Versuch bestätigte diese Voraussetzung. Bei der Destillation von Sulfocarbanilid mit Kupfer trat sehr deutlich der charakteristische Cyanürgeruch auf. Das Destillat wurde erst im Wasserdampf, dann zur Entfernung von Anilin mit verdünnter Salzsäure destillirt. Es gingen farblose Oeltropfen von Nitrobenzolgeruch über, die bei der Verseifung Benzoesäure von 120° Schmelz-

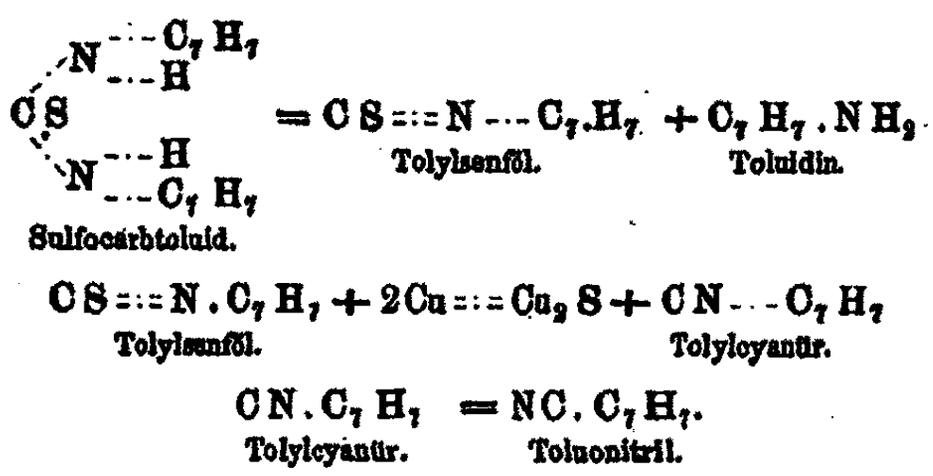
[1]) Eine grössere Menge Tolylsenföl ging durch Anwendung von käuflichem untauglichem Kupferpulver verloren, das zwar von rein rother Farbe war, sich aber bei späterer Prüfung als zum grossen Theil aus Kupferoxydul bestehend erwies. —

[2]) V. Merz und W. Weith. Zeitschr. f. Chem. N. F. V. 585.

punkt lieferten — sich also als Benzonitril erwiesen. Die Menge desselben war indessen so gering, dass aus 15 Grm. Sulfocarbanilid nur so viel Benzoesäure gewonnen wurde, dass eben Schmelzpunkt und Eisenreaktion constatirt werden konnten. —

Weit bessere Ausbeute an Nitril lieferte unter denselben Bedingungen der Paratolylsulfoharnstoff, was in vollständigem Einklang mit der von Merz und mir gemachten Beobachtung steht, nach welcher Sulfocarbtoluid beim Erhitzen mit Kupfer viel weniger trisubstituirtes Guanidin liefert als die Phenylverbindung[1]). — Die durch rasche Destillation von Paratolylsulfocarbamid mit Kupferpulver entstandene Masse enthielt neben unverändertem Schwefelharnstoff, Toluidin und Paratoluonitril. Zur Entfernung des ersteren wurde mit Wasserdampf destillirt, dann das Destillat zur Befreiung von Toluidin mit Salzsäure behandelt. Das hierauf im Wasserdampf übergetriebene Nitril bildete ein farbloses, sehr rasch zu feinen weissen Nadeln erstarrendes Oel. Sein Geruch erinnert mehr an Bittermandelöl, während Orthotoluonitril den des Nitrobenzols besitzt. Der Schmelzpunkt des Paratoluonitrils wurde zu circa 30° gefunden (genauere Bestimmung vorbehalten). Durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 200° entstand neben Salmiak Paratoluylsäure, die sich in langen breiten Nadeln im Reaktionsrohr abschied. Die so erhaltene Säure lieferte, direct mit Kalkspathpulver neutralisirt, völlig reines Calciumsalz, das durch seine charakterische Krystallform und die Analyse erkannt wurde. Gef. 14.55 pCt. H_2O und 10,36 pCt. Ca. Calciumparatoluylat $Ca(C_8H_7O_2)_2 + 3H_2O$ verlangt 14.83 pCt. H_2O und 10,99 pCt. Ca. Aus dem Calciumsalz gefällte Paratoluylsäure besass den Schmelzpunkt 176°. Durch Destillation mit Wasserdampf und Sublimation trat keine wesentliche Erhöhung desselben ein.

Die Einwirkung des Kupfers auf Sulfocarbparatoluid erfolgt also, bei raschem Erhitzen, zum Theil nach den Gleichungen:



Zürich, 26. März 1873

[1]) Merz und Weith, Zeitschr. f. Chem., N. F., V, 588.

129. Coupier: Ueber die neue Methode zur Dar eilung des Fuchsins, nach Brüning.

(Eingegangen am 1. April.)

Hr. Brüning hat vor Kurzem in diesen Berichten (V , S. 25) der Gesellschaft mitgetheilt, dass es ihm gelungen sei, bei der Darstellung des Fuchsins eine Methode auszubilden, welche im Wesentlichen auf Einwirkung des Nitrobenzols(toluols), auf Anilin-(Toluidin) beruht, und gestattet, die Anwendung von Arsensäure gänzlich zu vermeiden. Da Hr. Brüning diese Methode eine neue nennt, und auch mit keiner Silbe desjenigen erwähnt, der der eigentliche Entdecker dieser Methode ist, so glaube ich Folgendes in Erinnerung bringen zu müssen. Den 5. April 1866 habe ich ein Verfahren patentirt, das die Vortheile der von Hrn. Brüning erwähnten Methode besitzt, und auch im Wesentlichen auf Einwirkung der nitrirten auf die amidirten Kohlenwasserstoffe beruht. Dass es dabei nicht bloss beim Patent geblieben ist, beweist ein Bericht von Schützenberger an die *Société industrielle* von Mühlhausen (Siehe *Bulletins de la société industrielle* 1868 p. 25), in Folge dessen diese Gesellschaft im Jahr 1868 durch eine Ehrenmedaille den Werth meines Verfahrens anerkannt hat. Hr. Brüning wird um so weniger die Richtigkeit meiner Angaben bezweifeln, da er unmöglich vergessen haben kann, dass im Jahr 1869 die Besitzer der Firma „Meister Lucius und Brüning" persönlich mich in Poissy mit ihrem Besuch beehrten, um mir mein Verfahren abzukaufen. — Diese Unterhandlungen sind jedoch erfolglos geblieben.

---

130. Julius Thomsen: Eine Prioritätsfrage bezüglich einiger Grundsätze der Thermochemie.

(Eingegangen am 2. April.)

In den letzten 6—7 Jahren hat Hr. Berthelot, so oft seine literarischen Arbeiten dazu Gelegenheit darboten, sich als Urheber verschiedener Grundsätze der Thermochemie erklärt. Obgleich ich die wichtigsten dieser Sätze schon in den Jahren 1853—54, also 14 Jahre bevor Hr. Berthelot, in geregelter und systematischer Weise entwickelt und publicirt hatte, habe ich doch bis jetzt die unberechtigsten Forderungen des Hrn. Berthelot mit Stillschweigen angehört, indem ich stets hoffte, es würde doch Hr. B. mit der Zeit sich mit der älteren Literatur über diesen Gegenstand bekannt machen und seinen Irrthum einsehen. Da aber Hr. B. in seiner letzten Mittheilung (Bull. soc. chim. de Paris 1873, 4) noch immer in derselben Weise fortfährt, sei es mir erlaubt hier einen wörtlichen Abdruck

einiger Paragraphen meiner in den Jahren 1853 und 54 in Poggendorff's Annalen publicirten Abhandlungen „Die Grundzüge eines thermochemischen Systems“ zu geben, zumal da eben diese Annalen vielen Chemikern weniger zugänglich sind. Es steht dort:

V. Ueber die Affinität mit besonderer Rücksicht auf die chemischen Zersetzungen.

§ 32.

„Mit dem Ausdrucke „Affinität“ bezeichnet man die Kraft, welche die Bestandtheile einer Verbindung zusammenhält.

Soll eine Verbindung zersetzt werden, es sei entweder direct, durch den Einfluss der Wärme, der Elektricität, des Lichts u. s. w., oder durch einen hinzugefügten Körper, so muss die Affinität überwunden werden; es ist ein Kraftaufwand nöthig, dessen Grösse von der Stärke der Affinität abhängig ist.

Denken wir uns einerseits eine Verbindung zersetzt in ihre Bestandtheile, anderseits diese Bestandtheile wieder zur ursprünglichen Verbindung vereinigt, so haben wir zwei entgegengesetzte Processe, deren Anfang und Ende umgekehrt gleich sind. Es ist also einleuchtend, dass die Grösse der Kraft, welche erforderlich ist um eine bestimmte Verbindung zu zersetzen, der gleich sein muss, welche entwickelt wird, wenn die fragliche Verbindung sich wieder aus ihren getrennten Bestandtheilen bildet (cfr. § 4).

Die Grösse der Kraft, welche sich bei der Bildung einer Verbindung entwickelte, können wir aber nach einem absoluten Maasse bestimmen; sie ist gleich der Wärmemenge, welche sich bei der Bildung der Verbindung entwickelt (cfr. § 1).

Um also eine Verbindung zu zersetzen, um die Affinität zu überwinden, ist eine Kraft nothwendig, deren Grösse durch die Wärmetönung gemessen werden kann, die bei der Bildung der Verbindung aus ihren fraglichen Bestandtheilen hervortritt.

§ 33.

Die Affinität zweier Körper zeigt sich durch das Vermögen, sich mit einander unmittelbar verbinden zu können; findet die Vereinigung statt, dann entwickelt sich eine der Affinität der Körper entsprechende Wärmemenge.

Wenn dagegen keine Affinität oder vielmehr eine Abneigung zwischen den Körpern besteht, ist eine Verbindung direct nicht darzustellen. Es ist dazu eine Kraft erforderlich, deren Grösse der Abneigung der Elemente entspricht. Sind aber einmal solche Verbindungen auf Umwegen (siehe unten) dargestellt, so sind sie leicht und direct zersetzbar; sie ähneln dem Kegel, der auf seiner Spitze steht, und der durch den geringsten Stoss aus seiner Stellung fällt Die

Zersetzung geschieht unter Entwickelung einer Kraft, deren Grösse der gleich ist, welche bei der Bildung der Verbindung latent wird (cfr. § 6).

§ 34.

Wenn eine Verbindung durch einen andern Körper, einfach oder zusammengesetzt, zersetzt wird, so dass sich dadurch neue Verbindungen bilden, oder vorher gebundene Körper aus ihren Verbindungen ausgeschieden und durch andere vertreten werden, dann geschieht dieses aus dem Grunde, weil sich dadurch stärkere Affinitäten befriedigen; denn in der Chemie gilt das Recht des Stärkeren, die stärkeren Affinitäten werden sich stets geltend machen.

Um aber die schwächeren Affinitäten zu überwinden ist ein geringerer Kraftaufwand erforderlich als die Grösse der Kraft, welche sich durch Befriedigung der stärkeren Affinitäten entwickelt; es muss also bei eintretender Zersetzung eine Entwickelung von Kraft stattfinden.

Da aber die chemische Kraft, indem sie sich entwickelt, unter gewöhnlichen Umständen sich als eine Wärmeentwickelung zeigt, so folgt, dass jede chemische Zersetzung dieser Art von einer Wärmeentwickelung begleitet sein wird.

Fassen wir aber diesen Satz mit dem vorhergehenden zusammen, so erhalten wir folgenden allgemeinen Schluss:

> Jede einfache oder zusammengesetzte Wirkung von rein chemischer Natur ist von einer Wärmeentwickelung begleitet.

Es ist in der Chemie wie in der Mechanik nur dann erst eine Bewegung eines Systems von Körpern möglich, wenn die Summe sämmtlicher statischen Momente mit Rücksicht auf die fragliche Bewegungsrichtung positiv ist."

Soweit meine vor 20 Jahren gedruckte Abhandlung. Vergleichen wir hiermit den Satz des Hrn. Berthelot (*Bull. soc. chim.* 1873, 4):

> „*Tout changement chimique, accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère, tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur.*"

oder *Ann. chim. phys.* 1869 (4) 18, 103:

> „*Toute réaction chimique, capable de donner lieu à un dégagement notable de chaleur, se produit nécessairement et d'une manière directe, pourvu qu'elle satisfasse aux conditions suivantes, dont la première seule est fondamentale:*
>
> *1° La réaction est comprise dans la catégorie de celles qui obteignent leur limite dans un temps très-court, etc.*"

oder auch *Compt. rendus* 71, 303:

> „*J'ai formulé en 1867 un principe général de thermochimie qui per-*

met de prévoir les réactions d'apres le signe des quantités de chaleur mises en jeu, dans les conditions mêmes des expériences."

ferner *Ann. chim. phys.* (4) 18, 107:

„*J'ai réuni un grand nombre de faits, les uns nouveaux les autres déjà connus, et j'ai rassemblé une multitude de chiffres, à l'appui du théorème général de thermochimie qui vient d'être formulé. Je les publierai, dès que j'aurai trouvé le loisir nécessaire pour exposer les résultats en détail.*"

Aber auch dieser Detail findet sich schon in meiner oben citirten Abhandlung geordnet und benutzt, um das Theorem von verschiedenen Seiten zu beleuchten.

Im § 36 untersuchte ich das Verhältniss zwischen den Metallen und dem Wasser; beantwortete aus den damals bekannten thermochemischen Bestimmungen mit meinen eigenen verbunden die Frage, welche Metalle den Wasserdampf, und welche das flüssige Wasser zersetzen müssten, und zeigte, dass Theorie und Erfahrung mit einander übereinstimmen.

Im § 37 untersuchte ich das Verhältniss der Metalle zur Chlorwasserstoffsäure; zeigte wie die Erfahrung mit der Theorie in Uebereinstimmung ist. Denn wenn die Bedingung (Aequivalentformeln)

$$(R, Cl, Aq) > (H, Cl, Aq)$$

indem R das Aequivalent des Metalls bezeichnet, erfüllt ist, dann ist die Zersetzung der Chlorwasserstoffsäure unter Wasserstoffentwickelung möglich. Für das Blei tritt diese erst ein, wenn die Säure stärker concentrirt ist, ganz in Uebereinstimmung mit der Erfahrung. Ich zeigte auch, dass ganz in Uebereinstimmung mit den Zahlenwerthen Chlor und flüssiges Wasser sich unter Sauerstoffentwickelung zersetzen, während Chlorwasserstoffgas und Sauerstoff sich in Chlor und Wasserdampf umsetzen müssten.

Im § 38 besprach ich die metallischen Niederschläge, welche das eine Metall in der Lösung des anderen hervorbringt. Im § 39 war das Verhältniss der Metalle zur Schwefelsäure Gegenstand der Untersuchung. Die Bedingung der Zersetzung unter Wasserstoffentwickelung ist (Aequivalentformeln)

$$(R, O, SO^3 Aq) > (H, O).$$

Die Zahlen führten zu dem unerwarteten Resultate, dass das Blei sich unter Entwickelung von Wasserstoff in Sulfat durch die Einwirkung der verdünnten Schwefelsäure umändern müsse. Diese Reaction war damals ganz unbekannt. Ich machte den Versuch, der die Theorie vollständig bestätigte; es zeigte sich, dass pulverförmiges Blei mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, Wasserstoff entwickelt, dass aber, wenn die Concentration der Säure durch Verflüssigung des Wassers steigt, sich die Reaction allmählig ändert, in-

dem erst Schwefelwasserstoff, dann Schwefel und zuletzt schweflige Säure als Produkt der Zersetzung auftreten. Diese Beobachtung scheint den Chemikern bis jetzt fast ganz unbekannt geblieben zu sein, sie war das Resultat der Berechnung.

Im § 40 besprach ich die Wirkung der concentrirten Säure im Vergleich mit derjenigen der verdünnten, und im § 41 das Verhalten der Metalle zur Salpetersäure.

Im § 42 prüfte ich die Theorie in ganz anderer Art, indem ich aus verschiedenen Processen, in welchen eine fragliche Verbindung theils gebildet, theils zersetzt wird, die Gränzen bestimmte, zwischen welchen die Wärmeentwickelung bei der Bildung einer bestimmten Verbindung liegen müsste, und gab dadurch ein Mittel an die Hand, um annähernd die Wärmeentwickelung für Processe zu bestimmen, die entweder unbekannt sind oder schwierig zu bestimmen sind.

In den folgenden Paragraphen behandelte ich die Reduction der Sulfate, die Bildung der Chlorsäure und der Salpetersäure, die directe Zersetzung u. s. w.

Es wird demnach wohl jedem unbefangenen Leser evident sein, dass ich schon vor 20 Jahren nicht allein die bekannten Hauptsätze der Thermochemie entwickelt habe, sondern sie auch mit sehr zahlreichen Beispielen und Anwendungen geprüft und ihren Werth constatirt habe.

Man wird wohl auch durch aufmerksames Durchlesen der besprochenen Abhandlungen finden, dass was Hr. Berthelot etwa 14 Jahre später über denselben Gegenstand geschrieben hat, durchaus nichts Wesentliches hinzufügt, während Er im Gegentheil, wegen Mangel an Kritik in Benützung der älteren Beobachtungen, eine grosse Anzahl Irrthümer in die Annalen hat einfliessen lassen, wie ich es öfters in diesen Berichten besprochen habe.

Ich werde auch hier darauf aufmerksam machen, dass die Methode der partiellen Zersetzung, welche Hr. Berthelot in seiner Untersuchung über das gegenseitige Verhalten der Säuren und Basen in wässriger Lösung, die eine Fortsetzung meiner Arbeit „Ueber die Berthelot'sche Affinitätstheorie" (Pogg. Ann. 138, 65) bildet, benützt, von mir erst entwickelt worden ist, l. c. p. 86; sie ist, wie ich gezeigt habe, eine einfache Anwendung der von mir vor 20 Jahren (Pogg. Ann. 88, 355 § 7) entwickelten Grundprincipien der Wärmeentwickelung, und in meiner Abhandlung über die Affinitätstheorie habe ich sie für zahlreiche Untersuchungen benutzt.

Wenn Hr. Berthelot, der sich in den letzten Jahren mit Eifer der Thermochemie zugewandt hat, über das Alter der Hauptsätze dieser Wissenschaft im Unklaren ist, kann es nicht befremden, wenn Andere, die sich nur sporadisch mit thermochemischen Untersuchun-

gen beschäftigen, sich dann und wann ungerechter Weise eine vermeintliche Priorität zuschreiben. Selbst im „*Dictionnaire de Chimie* p. A. Würtz“ findet man im Artikel „*Chaleur*“ z. B. p. 824 dieselben Irrthümer, indem man da theils Hrn. H. Deville als Urheber der Fundamentalgesetze nennt — *C'est l'idée qu'exprimait en 1860 H. Deville etc.* — d. h. 7 Jahre später als ich; theils Hr. Berthelot als denjenigen bezeichnet, der die Anwendungen der Theorien gezeigt hat — *Elle a servi à Favre et Silbermann, et surtout à Berthelot, à évaluer des quantités de chaleur qu'il serait impossible de déterminer autrement.*

Man wird sich vielleicht wundern, dass ich in den seit 1854, d. h. seit der Publication meiner vier citirten Abhandlungen, verflossenen Jahren nicht recht oft die von mir entwickelten Grundsätze der Thermochemie in besonderen Mittheilungen besprochen habe. Die Ursache ist aber ganz einfach die folgende. In den verschiedenen Zweigen der Naturwissenschaft werden oft scheinbar sehr einfache Gesetze entdeckt; eine genaue Prüfung derselben durch die Erfahrung führt dann aber bald zu Anomalien, deren Ursachen theils in fehlerhaften Beobachtungen, theils in Unvollständigkeit der Gesetze zu suchen sind. So ist es mir in diesem Falle gegangen. Die einfachen Grundsätze der Thermochemie entsprachen in so zahlreichen Fällen den directen Beobachtungen, dass ich stets fest davon überzeugt gewesen bin, dass sie der Wahrheit sehr nahe liegen müssten. Ein fortgesetztes Studium der Phänomene zeigte aber viele Anomalien, und bald wurde es durch meine eigenen Untersuchungen deutlich, dass die älteren Untersuchungen theilweise zu ungenau waren, um eine wahre Stütze der Theorie sein zu können. Anstatt mich nun in werthlose Speculationen über die Ursache der Anomalien zu vertiefen, wählte ich den beschwerlicheren, aber bedeutend sichereren Weg, durch eine umfassende experimentale Arbeit ein ganz neues und zuverlässliches Material zu sammeln. Gegen 3000 thermochemische Versuche habe ich seit jener Zeit angestellt, und deren Resultate theilweise publicirt.

Wie nutzlos es ist, sich in Speculationen auf Grundlage ungenauer Beobachtungen einzulassen, zeigen die Abhandlungen des Hrn. Berthelot über die Ameisensäure und die Oxyde des Stickstoffs; man verliert seine Zeit und gelangt nur zu Irrthümern (siehe diese Berichte V. 508 u. 957).

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, März 1873.

131. Julius Thomsen: Ueber die Affinität des Sauerstoffs zum Chlor, Brom und Jod.

(Eingegangen am 2. April.)

Von den Sauerstoffverbindungen des Chlor, Brom und Jod habe ich folgende bezüglich ihrer Bildungswärme untersucht, nämlich Chlorsäure, Bromsäure, Jodsäure, unterchlorige Säure und Ueberjodsäure. Von diesen Körpern sind schon früher die Chlorsäure, die unterchlorige Säure und die Jodsäure untersucht worden. Die Resultate stimmen besonders für erstere durchaus nicht mit den meinigen überein.

1. Die Chlorsäure. Die Bildungswärme dieser Säure habe ich sowohl auf trockenem als auf nassem Wege bestimmt; erstere Bestimmung wurde durch Zersetzung des chlorsauren Kalis in der Hitze letztere durch Reduction der Chlorsäurelösung mittelst schwefliger Säure durchgeführt. Erstere Untersuchung habe ich schon vor mehr als 20 Jahren durchgeführt (Pogg. Ann. 92, 53); da das Resultat aber ausserordentlich stark von dem von Favre und Silbermann erreichten abwich, habe ich es durch eine Untersuchung auf nassem Wege controlirt. Das neue Resultat stimmt ganz mit meinem älteren überein.

Das Resultat der Versuche über die Zersetzung auf trockenem Wege ist folgendes: Bei der Zersetzung des chlorsauren Kali's in Sauerstoff und Chlorkalium auf trocknem Wege findet pro Molekül des Salzes eine Wärmeentwicklung von 9713^c statt; d. h.

$$-(\mathrm{Cl\,K}, \mathrm{O}^3) = 9713^c,$$

Aus dieser Grösse berechnet sich nun die Bildungswärme der Chlorsäure in wässriger Lösung durch folgende Formeln:

$$(\mathrm{K}^2, \mathrm{Cl}^2, \mathrm{O}^6) + 2(\mathrm{K\,Cl\,O}^3, \mathrm{Aq}) = (\mathrm{K}^2, \mathrm{O}, \mathrm{Aq}) + (\mathrm{Cl}^2, \mathrm{O}^5, \mathrm{Aq}) + (2\overline{\mathrm{K}}\,\mathrm{Aq}, \mathrm{Cl}^2\,\mathrm{O}^5\,\mathrm{Aq})$$

$$(\mathrm{K}^2, \mathrm{Cl}^2) + 2(\mathrm{K\,Cl}, \mathrm{Aq}) = (\mathrm{K}^2, \mathrm{O}, \mathrm{Aq}) + 2(\mathrm{Cl}, \mathrm{H}, \mathrm{Aq}) + 2(\overline{\mathrm{K}}\,\mathrm{Aq}, \mathrm{Cl\,H\,Aq}) - (\mathrm{H}^2, \mathrm{O}).$$

Durch Subtraction dieser beiden Gleichungen fällt das gemeinschaftliche Glied $(\mathrm{K}^2, \mathrm{O}, \mathrm{Aq})$ hinweg, und da alle übrigen Grössen mit Ausnahme von $(\mathrm{Cl}^2, \mathrm{O}^5, \mathrm{Aq})$ von mir bestimmt sind, wird dieses Glied gefunden. Bekanntlich ist die Differenz

$$(\mathrm{K}^2, \mathrm{Cl}^2, \mathrm{O}^6) - (\mathrm{K}^2, \mathrm{Cl}^2) = 2(\mathrm{Cl\,K}, \mathrm{O}^3) = -19426^c,$$

d. h. die Wärmeabsorption bei der Bildung von 2 Mol. chlorsauren Kali's aus Chlorkalium und Sauerstoff. Die für die Berechnung zu benutzenden Werthe sind nach meinen Untersuchungen folgende.

$$(K\,Cl\,O^3, Aq) = -10044^c$$
$$(K\,Cl, Aq) = -4440$$
$$(Cl\,K, O^3) = -9713$$
$$(2\,\overline{K}\,Aq, Cl^2\,O^5\,Aq) = 27520$$
$$2\,(\overline{K}\,Aq, Cl\,H\,Aq) = 27500$$
$$(Cl, H, Aq) = 39315$$
$$(H^2, O) = 68357$$

und es resultirt dann

$$(Cl^2, O^5, Aq) = -20381^c;$$

d. h. die Bildung der wässrigen Lösung von Chlorsäure aus Chlor, Sauerstoff und Wasser würde mit einer Wärmeabsorption von 20381° verbunden sein.

Da ferner

$$2\,(Cl, O^3, H, Aq) = (Cl^2, O^5, Aq) + (H^2, O)$$

erhalten wir für die Bildung des Hydrats

$$(Cl, O^3, H, Aq) = 23988^c;$$

d. h. die Bildung des Chlorsäurehydrats in wässriger Lösung aus Chlor, Sauerstoff, Wasserstoff und Wasser würde von einer Wärmeentwicklung von 23988° begleitet sein.

Bei der Reduction der Chlorsäurelösung mittelst schwefliger Säure auf nassem Wege bildet sich Chlorwasserstoff- und Schwefelsäure. Für jedes Molekül Chlorsäurehydrat beträgt die Wärmeentwickelung

$$R = (Cl\,O^3\,H\,Aq, 3\,SO^2\,Aq) = 206324^c.$$

und diese ist aus folgenden Gliedern zusammengesetzt:

$$R = 3\,(S\,O^2\,Aq, O) + (Cl, H, Aq) - (Cl, O^3, H, Aq).$$

Da nun nach meinen vor Kurzem publicirten Untersuchungen über die Oxydations- und Reductionsmittel

$$(SO^2\,Aq, O) = 63634^c,$$

so resultirt für die gesuchte Reaction

$$(Cl, O^3, H, Aq) = 23893^c.$$

Dieses Resultat stimmt ganz mit dem durch die Zersetzung auf trockenem Wege gefundenen überein. Es war diese doppelte Untersuchung nothwendig, um jeden Zweifel über die Genauigkeit der Resultate zu entfernen. Vergleichen wir nun mein Resultat mit dem von Favre (*Journ. de pharm. et de chim.* XXIV, 316) gefundenen; dann ist

$$(Cl^2, O^5, Aq) = \begin{cases} -130470^c \text{ Favre} \\ -20477 \text{ Thomsen.} \end{cases}$$

Die von Favre bestimmte Zahl ist demnach mehr als sechsmal so gross als die meinige. Die Bestimmung des Hrn. Favre ist mit dem Quecksilbercalorimeter gemacht, indem Chlor durch concentrirte, mit Chlorkalium gesättigte Kalilösung absorbirt

wurde. Dass hier ein Irrthum vorliegt, entweder in der Messung der Wärme oder in den Principien für die Berechnung, ist zweifellos, da ich die Bestimmung sowohl auf trocknem als auf nassem Wege und zwar mit übereinstimmenden Resultaten durchgeführt habe.

Benutzen wir das Mittel meiner beiden oben besprochenen Bestimmungen, dann erhalten wir folgende Grössen für die Chlorsäure:

$$\left.\begin{aligned}(Cl, O^3, H, Aq) &= 23940^c\\ (Cl\,H\,Aq, O^3) &= -15375\\ (Cl^2, O^5, Aq) &= -20477\\ (2\,\overline{K}\,Aq, Cl^2\,O^5\,Aq) &= 27520\\ (K\,Cl\,O^3, Aq) &= -10044\\ (Cl\,K, O^3) &= -9761\\ (Cl\,K\,Aq, O^3) &= -15365\end{aligned}\right\}\text{Thomsen.}$$

2. Die Bromsäure. Zur Bestimmung der Affinität des Broms zum Sauerstoff wurde die wässrige Lösung der Bromsäure mit einer Lösung von Zinnchlorür reducirt, welche 2 Mol. Chlorwasserstoffsäure enthielt. Die Wärmeentwicklung betrug

$$R = (Br\,O^3\,H\,Aq,\ 3\,Sn\,Cl^2\,H^2\,Cl^2\,Aq) = 213792^c,$$

und entspricht der folgenden Reaction

$$R = 3(Sn\,Cl^2\,Aq, O, H^2\,Cl^2\,Aq) + (Br, H, Aq) - (Br, O^3, H, Aq).$$

Da nun nach meinen publicirten Untersuchungen über die Oxydations- und Reductionsmittel

$$(Sn\,Cl^2\,Aq, O, H^2\,Cl^2\,Aq) = 63602^c$$
$$(Br, H, Aq) = 28376$$

resultirt der fragliche Werth

$$(Br, O^3, H, Aq) = 5384^c.$$

Aus dieser Grösse berechnet sich ganz wie oben gezeigt die Affinität des Brom zum Sauerstoff in den folgende Processen

$$\left.\begin{aligned}(Br, O^3, H, Aq) &= 5384^c\\ (Br\,H\,Aq, O^3) &= -22992\\ (Br^2, O^5, Aq) &= -57589\end{aligned}\right\}\text{Thomsen.}$$

Es ist demnach die Affinität zwischen den Bestandtheilen der Bromsäure durchgehend bedeutend geringer als diejenige, welche sich bei der Chlorsäure zeigt. Dieses Resultat wird wohl etwas Unerwartes sein; denn man ist gewöhnlich dazu geneigt, dem Brom grössere Affinität zum Sauerstoff als dem Chlor beizulegen. Die Untersuchung zeigt aber, dass dieses nicht der Fall ist; die Affinität ist für das Brom bedeutend schwächer, was auch gut mit der äusserst leichten Zersetzbarkeit der Bromsäure, die kaum das Concentriren im Wasserbad verträgt, in Uebereinstimmung ist.

3. Die Jodsäure. Ich habe diese Säure in derselben Weise wie die Bromsäure untersucht, d. h. mit Zinnchlorür in wässriger Lösung reducirt. Die Wärmeentwicklung war

$$(J\,O^3\,H\,Aq,\ 3\,Sn\,Cl^2\,H^2\,Cl^2\,Aq) = 160440^c.$$

Ich habe gleichzeitig die Lösungswärme des Jodsäurehydrats und seine Neutralisationsphänomene untersucht. Für den erstern Werth habe ich gefunden

$$(J\,O^3\,H,\ Aq) = -2166^c,$$

indem die Wassermenge 200 Moleküle für jedes Säuremolekül betrug.

Die Neutralisationsphänomene der Jodsäure bieten nichts Eigenthümliches dar; ich habe ganz in Uebereinstimmung mit meinen Untersuchungen über die übrigen Säuren die Wärme der Neutralisation sowohl bei der Bildung des normalen Kalisalzes, als diejenige, welche einem Ueberschuss der Säure oder der Basis entspricht, bestimmt, und es wurde gefunden

$$(\overline{K}\,Aq,\ J\,O^3\,H\,Aq) = 13808^c$$
$$(\overline{K}\,Aq,\ J\,O^3\,K\,Aq) = 608$$
$$(J\,O^3\,H\,Aq,\ J\,O^3\,K\,Aq) = 192.$$

Die Neutralisationswärme der Jodsäure ist demnach mit derjenigen der Mehrzahl von Säuren (etwa 13750^c) übereinstimmend, und das Molekül der Jodsäure ist als einbasisch zu betrachten.

In der oben angegebenen Art lassen sich nun die Affinitätsverhältnisse in der Jodsäure aus den mitgetheilten Zahlen berechnen, indem

$$(J,\ H,\ Aq) = 13171^c.$$

Es wird dann

$$\left.\begin{array}{rl} (J,\ O^3,\ H) &= 45703^c \\ (J,\ O^3,\ H,\ Aq) &= 43537 \\ (J\,H\,Aq,\ O^3) &= 30366 \\ (J^2,\ O^5,\ Aq) &= 18717 \\ (J\,O^3\,H,\ Aq) &= -\ 2166 \\ (JO_3\,H\,Aq, K\,Aq) &= 13808 \end{array}\right\}\ \text{Thomsen.}$$

Die Jodsäure ist schon früher von Ditte untersucht worden (*Ann. chim. phys.* (4) 21, 59), indem er Jodsäure durch amorphen Phosphor im Quecksilbercalorimeter zersetzte. Diese Bestimmung ist aber durchaus unsicher: erstens, weil sie sich auf die höchst unsichere, von Favre mit dem Quecksilbercalorimeter bestimmte Oxydationswärme des amorphen Phosphor stützt, und zweitens, weil der Versuch selbst mit dem Quecksilbercalorimeter ausgeführt worden ist. Es ist gefunden

$$(J^2,\ O^5,\ Aq) = \left\{\begin{array}{ll} 26018^c & \text{Ditte} \\ 18717 & \text{Thomsen.} \end{array}\right.$$

Die Oxydationswärme des Jods ist demnach von Hrn. Ditte um etwa 40 pCt. zu hoch geschätzt worden.

Die Affinität des Jods zum Sauerstoff ist bedeutend grösser als

diejenigen des Chlor und des Brom; ich werde unten die Sache näher besprochen.

4. Die Ueberjodsäure. Ueber diese Säure habe ich ganz dieselben Untersuchungen angestellt wie über die Jodsäure. Es wurde die Säure mit Zinnchlorür reducirt, um die Affinität des Jod zum Sauerstoff in dieser Verbindung zu bestimmen. Das Resultat war

$$(J\,O^4\,H\,Aq,\ 4\,Sn\,Cl^2\,.\,H^2\,Cl^2\,Aq) = 227480^c$$

und in bekannter Weise berechnet sich daraus mit Hülfe der mitgetheilten Zahlen

$$(J,\ O^4,\ H,\ Aq) = 40100^c.$$

Für die latente Lösungwärme des Hydrats der Ueberjodsäure fand ich

$$(J\,O^6\,H^5,\ Aq) = -1379^c.$$

Meine Untersuchung über die Neutralisation der Ueberjodsäure habe ich schon (diese Berichte VI, 2) publicirt; man wird sich erinnern dass das Molekül $J\,O^6\,H^5$ sich dadurch als zweibasisch und fünfatomig herausstellte [1]).

Es berechnen sich nun folgende Werthe für die Ueberjodsäure.

$$\left.\begin{array}{rr} (J,\ O^4,\ H,\ 2H^2\,O) = & 41480^c \\ (J,\ O^4,\ H,\ Aq) = & 40100 \\ (J\,H\,Aq,\ O^4) = & 26930 \\ (J^2,\ O^7,\ Aq) = & 11843 \\ (J\,O^6\,H^5,\ Aq) = & -\ 1380 \\ (\overline{K}\,Aq,\ H^5\,O^6\,J\,Aq) = & 5150 \\ (2\overline{K}\,Aq,\ H^5\,O^6\,J\,Aq) = & 26590 \end{array}\right\}\ \text{Thomsen.}$$

Die Affinität zwischen den Bestandtheilen der Ueberjodsäure ist demnach durchgehend etwas geringer als diejenige der Jodsäure, aber die Affinität ist doch wie in der Jodsäure stets positiv.

5. Die unterchlorige Säure. Meine Untersuchungen über diese Säure habe ich schon im Abschnitt über die Oxydations- und Reductionsmittel beschrieben: ich gebe hier nur die Zahlenwerthe

$$\left.\begin{array}{rr} (Cl,\ O,\ H,\ Aq) = & 28322^c \\ (Cl,\ H\,Aq\ (O) = & -\ 10993 \\ (Cl^2,\ O,\ Aq) = & -\ 11713 \\ (\overline{K}\,Aq,\ Cl\,O\,H\,Aq) = & 9685 \end{array}\right\}\ \text{Thomsen.}$$

Für die Reaction $(Cl^2,\ O,\ Aq)$ hat Favre l. c. den Werth -15000^c gefunden; da er aber diese Werthe durch Zersetzung der unterchlorigen Säure mit Chlorwasserstoffsäure erhalten hat, und da diese Reac-

[1]) Es ist ein Irrthum, wenn Hr. Lothar Meyer (Berichte VI. 101) der Meinung ist, ich habe das Jod als einwerthig in die Schablone eingeführt; es ist als dreiwerthig und das Radical „JO" als einwerthig angenommen.

tion nach meinen Untersuchungen mit der Concentration sich ändert, kann der von Favre gefundene Werth nicht genau sein.

6. Chlor, Brom und Jod zeigen demnach in ihren Sauerstoffverbindungen ganz andere Verhältnisse als in den Wasserstoffsäuren. In den Wasserstoffsäuren ist die Affinität so, dass das Brom bezüglich der Grösse der Affinität zwischen dem Chlor und dem Jod zu stehen kommt, und zwar ist die Affinität des Chlor zum Wasserstoff die grösste; für das Jod ist sie in der gasförmigen Säure gar negativ. Nach meinen publicirten Untersuchungen ist, je nachdem „R" Chlor, Brom oder Jod bezeichnet

	Cl	Br	J
(R, H)	22001^c	8440^c	— 6036^c
(R, H, Aq)	39315	28376	13171

Es liegt demnach die Affinität des Broms annähernd in der Mitte zwischen derjenigen des Chlor und des Jods. Dieses Verhalten war schon früher in seinen Hauptzügen durch die Untersuchungen von Favre und Silbermann bekannt und stimmt ganz mit den bekannten Phänomenen, dass Chlor Brom und Brom Jod aus seinen Wasserstoff- oder Metallverbindungen auszuscheiden vermag In den Sauerstoffverbindungen ist es aber ganz anders.

Schon lange war es bekannt, obgleich die entsprechenden Werthe nicht quantitativ bestimmt waren, dass das Jod eine grössere Affinität für Sauerstoff als das Chlor besitzt: denn Jod scheidet mit Leichtigkeit und unter bedeutender Wärmeentwicklung Chlor aus dem chlorsauren Kali, indem sich jodsaures Salz bildet. Es wäre demnach zu erwarten, dass auch Brom eine stärkere Affinität zum Sauerstoff als Chlor besässe. Meine Untersuchung haben aber ein ganz anderes, ich möchte sagen, ganz unerwartetes Resultat gegeben.

Bezüglich der Affinität zum Sauerstoff steht das Chlor zwischen dem Brom und dem Jod, und hält etwa die Mitte zwischen den beiden; denn es ist

	Cl	Br	J
(R, O^3, H, Aq)	23940^c	5384^c	43537^c
(R^2, O^5, Aq)	— 20477	— 57589	+ 18717.

Das Jod hat die grösste, das Brom die kleinste Affinität für Sauerstoff, und da

$$\tfrac{1}{2}(43537 + 5384) = 24460^c$$
$$\tfrac{1}{2}(18717 - 57589) = -19936$$

liegt die Affinität des Chlors etwa in der Mitte zwischen derjenigen des Brom und des Jods.

Ich habe schon oben besprochen, dass diese Stellung der Bromsäure als derjenigen der drei Säuren, deren Bestandtheile am schwäch-

sten gebunden sind, gut mit der äusserst leichten Zersetzbarkeit dieser Säure stimmt. Es möchte aber das Resultat der theoretischen Untersuchung mit dem ganzen chemischen Verhalten der Säuren dieser drei Körper zusammengehalten, zugleich zu dem nicht unwichtigen Schlusse führen, dass Chlor und Brom, obgleich mit dem Jod sehr verwandt, doch als eine besondere Gruppe von Körpern zu betrachten sind, die sich in vieler Beziehung von dem Jod trennt. (Siehe auch meine Abhandlung: Pogg. Ann. 1873 No. 3).

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, März 1873.

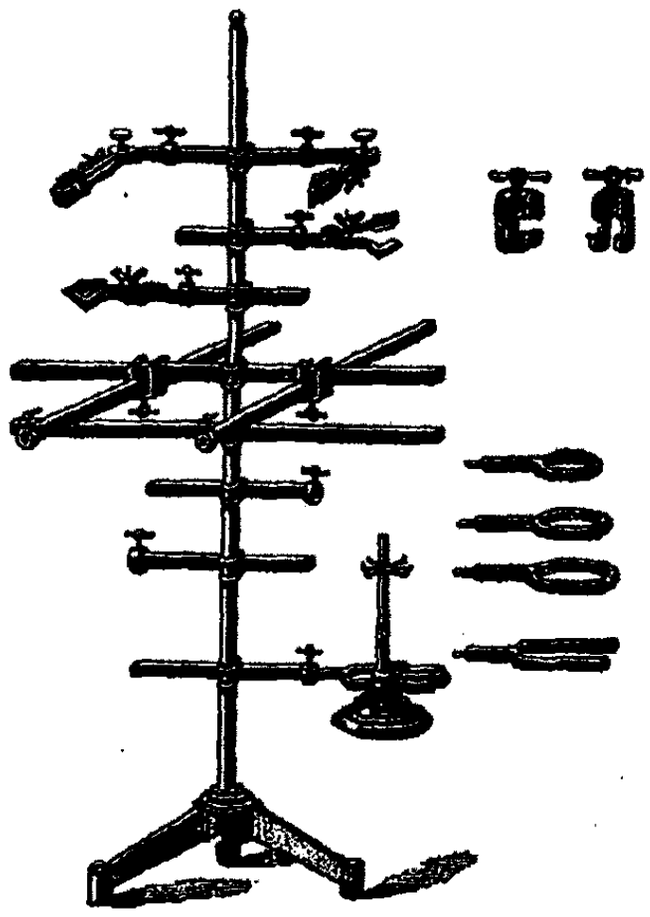
---

132. Rob. Muencke: Ein Universalstatif.

Mit Abbildung.

(Eingegangen am 3. April.)

Seit längerer Zeit bin ich mit Verbesserungen der Statife für chemische Laboratorien beschäftigt gewesen. Von der Voraussetzung ausgehend, dass Festigkeit, leichte Handhabung und ausgedehnteste Anwendbarkeit Hauptbedingungen eines brauchbaren Statifes sind, habe ich ein Universalstatif construirt, das sich bereits viele Anerkennung erworben hat.



Die von mir construirten beweglichen Muffen ermöglichen mittelst nur einer Knebelschraube jede beliebige Befestigung des Halters und

erlauben eine seitliche Entfernung vom Statif, ohne auf die darüber angebrachten Halter Rücksicht zu nehmen. Da sämmtliche Stäbe einen und denselben Durchmesser besitzen, und die vorderen Einschnitte der Muffe mit der Weite der Muffe selbst conform sind, so gestatten diese Muffen auch verschiedene Arten der Befestigung.

Sämmtliche Stäbe des Statifs sind viereckig und besitzen bei 63 Centim. hohem Statifstab 8 Millim. Seite; von mir anfangs in Aussicht genommene runde Stäbe erwiesen sich bei grösserer Belastung als nicht haltbar genug. Die 200 Millim. langen Halterstäbe tragen an einem Ende eine Verschraubung mit rundem 25. Millim. langem Bohrloch zur Aufnahme der Klemmen, Ringe etc., die in jeder beliebigen Lage befestigbar sind. Da diese Stäbe denselben Durchmesser wie der Statifstab besitzen, so können die Muffen auch an die Halterstäbe befestigt und so zusammengesetzte Statife construirt werden, die jede beliebige Anwendung erlauben.

Die zum Statif gehörigen Klemmen ermöglichen ein bequemes Befestigen von Gegenständen bis zu 60 Millim. Durchmesser und verdecken bei graduirten Röhren nicht die Skala. Zur Completirung des Statifs reichen 4 dergleichen Klemmen hin, von denen 2, mit Charnieren versehene, eine noch grössere Beweglichkeit herbeiführen, und namentlich bei Hofmann'schen Röhren Verwendung finden, für welche letztere sich auch ein 60 Millim. langer Stab empfiehlt; der an jedem Ende eine Verschraubung zur Aufnahme der Klemmen trägt.

Ausser den drei verschieden grossen Ringen und 4 Klemmen sind dem Statif noch zwei Gabeln beigegeben, die als Träger für lange horizontale Röhren in Anwendung kommen. Die einzelne Gabel dient als Halter für die Gaslampe.

Um dem ganzen Statif eine grössere Leichtigkeit zu geben und um eine bessere Haltbarkeit in den chemischen Laboratorien herbeizuführen, ist dasselbe von schwarzgebranntem Messing angefertigt worden.

Das Institut für mechanische Arbeiten von Warmbrunn, Quilitz & Co., Berlin, Rosenthalerstrasse 40, hält von diesen Statifen ein grösseres Lager, und habe ich für billigste Preis-Notirungen die möglichste Sorge getragen.

Berlin, April 1873.

133. Aug. Kekulé: Neue Umwandlung des Terpentinöls in Cymol.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

Eingegangen am 5. April.

Das Terpentinöl ist schon seit lange mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen in Beziehung gebracht worden. Man stützte diese Ansicht früher wesentlich auf die von Caillot 1847 gemachte Angabe, bei Oxydation von Terpentinöl entstehe neben anderen Produkten auch Terephtalsäure. Da indessen diese Säure weder von Svanberg und Ekmann [1]) unter den Oxydationsprodukten des Terpentinöls aufgefunden, noch auch von Herrn Williams, der sich seit längerer Zeit im hiesigen Laboratorium mit dem Studium der Oxydationsprodukte des Terpentinöls beschäftigt, beobachtet wurde, so erscheint Caillot's Angabe etwas verdächtig, und der Gedanke liegt nahe, er möge verfälschtes Terpentinöl unter den Händen gehabt haben.

In neuerer Zeit haben nun Barbier [2]) und Oppenheim [3]) gezeigt, dass das Terpentilöl in Cymol übergeführt werden kann, und der letztere hält es dadurch für bewiesen, dass das Terpentinöl Cymolhydrür ist. Beide Chemiker stellten anfangs aus Terpin ein Bibromid des Terpentinöls dar; Oppenheim erhielt dieselbe Verbindung später aus dem Terpentinöl selbst. Barbier zerlegt das Bromid durch Destillation für sich; Oppenheim erhitzt es in zugeschmolzenen Röhren mit Anilin. Es schien mir nun, dass das Jod einfacher und kräftiger Wasserstoff- entziehend auf Terpentinöl einwirken müsse als das Brom; während Oppenheim bei Anwendung von Brom zwei Operationen auszuführen genöthigt ist, hoffte ich bei Benutzung von Jod die Umwandlung in einer Operation hervorbringen zu können. Versuche, die ich in Gemeinschaft mit Herrn Bruylants ausgeführt habe, haben diese Vermuthung bestätigt.

Man weiss seit lange, dass Jod auf Terpentinöl sehr energisch einwirkt, und dass grössere Mengen von Jod sogar Entflammung veranlassen können. Wir haben daher das Jod stets in kleinen Mengen in das Terpentinöl eingetragen und jedesmal durch Erhitzen die Reaction nahezu zu Ende geführt, ehe wir neues Jod zufügten. Dann wurde längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt, wiederholt destillirt und schliesslich der flüssigere Theil des Produktes mit Kali gewaschen und rektificirt. Wir erhielten so nicht unbeträchtliche Mengen eines Kohlenwasserstoffs, der den Siedepunkt und Geruch des Cymols besass und bei der Oxydation mit Salpetersäure, die bei 176° schmel-

---

[1]) Journ. f. pr. Ch. LXVI, 219.
[2]) Diese Berichte V, 215.
[3]) ibid. 94 u. 628.

zende Toluylsäure, bei Oxydation mit Chromsäure Terephtalsäure lieferte. Bei einem Versuch waren in 50 Gr. Terpentinöl 23 Gr. Jod eingetragen und 10 gr. Cymol erhalten worden. Ausser dem Cymol werden noch beträchtliche Mengen eines hochsiedenden Kohlenwasserstoffs gebildet, der Colophen zu sein scheint.

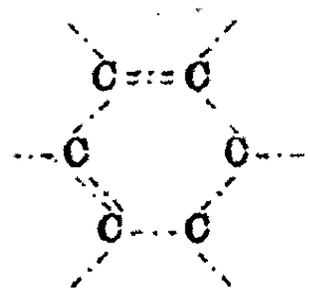
Wir machen uns von der Einwirkung des Jods auf Terpentinöl vorläufig folgendes Bild. Zunächst addirt sich 1 Mol. Jod zu einem Mol. Terpentinöl, aber das gebildete Bijodid zersetzt sich sofort in Jodwasserstoff und jodirtes Terpentinöl, dessen nähere Untersuchung Clermont und Schützenberger [1]) versprochen haben. Bei längerem Erhitzen tritt nochmals Jodwasserstoff aus, und es wird Cymol erzeugt. Der freiwerdende Jodwasserstoff scheint sich dabei vorübergehend mit Terpentinöl zu vereinigen und eine Verbindung zu erzeugen, durch deren Zersetzung dann der hochsiedende Kohlenwasserstoff (Colophen?) gebildet wird.

Nach den mit Jod gemachten Erfahrungen haben wir auch einen Versuch mit Brom angestellt, aber die Ueberzeugung gewonnen, dass das Brom die gewünschte Umwandlung in Cymol jedenfalls bei weitem nicht mit der Leichtigkeit hervorbringt wie das Jod. Dampfförmiges Brom wurde mittelst eines Luftstromes in erhitztes Terpentinöl eingeführt; bei der Destillation wurde eine Bromwasserstoffverbindung des Terpentinöls erhalten, neben hochsiedenden Kohlenwasserstoffen; Cymol wurde nicht oder wenigstens nur in so kleiner Menge gebildet, dass es nicht einmal mit völliger Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

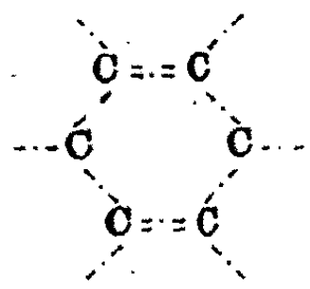
Die von Barbier, von Oppenheim und von uns festgestellte Umwandlung des Terpentinöls in Cymol wirft ein eigenthümliches Licht auf die Constitution des Terpentinöls. Es darf jetzt wohl als nachgewiesen angesehen werden, dass in dem Terpentinöl sechs Kohlenstoffatome in ähnlicher Weise gebunden sind wie in dem Benzol. An zwei dieser ringförmig gebundenen Kohlenstoffatome ist dann an das eine Methyl, an das andere Propyl (oder Isopropyl) angelagert; beide offenbar in derselben relativen Stellung wie in dem gewöhnlichen Cymol. Da das Terpentinöl zwei Wasserstoffatome mehr enthält wie das Cymol, so muss weiter angenommen werden, eine doppelte Kohlenstoffbindung komme bei ihm nur zweimal vor, während sie in dem aus sechs Kohlenstoffatomen bestehenden Kern der eigentlich aromatischen Substanzen dreimal vorhanden ist. Fraglich bleibt also nur die relative Stellung dieser beiden doppelten Bindungen. Wollte man das Terpentinöl für ein Hydrocymol im wahren Sinne des Wortes halten, so müssten die doppelten Bindungen in folgender Stellung angenommen werden:

---

[1]) Bulletin de la société chimique. 1870. II. 3.



Dann wäre eine durch einfache Reactionen erfolgende Umwandlung in Cymol schwerer zu deuten; denn wenn ein Haloid eine der doppelten Bindungen sprengt und das entstandene Additionsprodukt dann zwei Moleküle Wasserstoffsäure verliert, so würden entweder zwei Kohlenstoffatome in dreifache Bindung treten, oder es kämen zwei doppelte Bindungen auf dasselbe Kohlenstoffatom. Es erscheint daher wahrscheinlicher, dass der Kohlenstoffkern des Terpentinöls die folgende Struktur besitzt:



Wenn sich jetzt beispielsweise Jod addirt und dann zwei Mol. Jodwasserstoff austreten, so kommen drei doppelte Bindungen genau in die relative Stellung, wie dies bei dem Benzol und allen aromatischen Kohlenstoffen angenommen wird.

Correspondenzen.

134. Jacob Myers: Correspondenz aus Amsterdam.

Im vorigen Sitzungsjahre sind der Section noch Untersuchungen über die Erkennung des Ozons von Hrn. D. J. Boehe vorgelegt worden. Er studirte erstens die verschiedenen Methoden der Ozonbereitung, und fand dabei, dass nur trockene electrisirte Sauerstoffmengen reines Ozon enthalten; dagegen liefert das Verfahren nach Schönbein (Luft mit Phosphor), und gleichfalls das nach Houzeau (Baryumperoxyd und Schwefelsäure), ausserdem nitröse Dämpfe und wahrscheinlich auch Wasserstoffperoxyd. Bertazzi-Böttger's Verfahren und ebenfalls Weltzien's geben gar keinen activen Sauerstoff, während das Gas, nach Boehe's Vorschrift erhalten (Wasserstoffperoxyd und Schwefelsäure), seine oxydirende Wirkung wahrscheinlich dem Dampfe des Wasserstoffperoxydes oder vielleicht auch

Spuren von Chlor zu danken hat. Als zuverlässige Reagentien benutzte er Jodkaliumkleisterpapier, Thalliumoxydulpapier und Brucinpapier.

Zweitens untersuchte er den durch schnelle Verbrennung polarisirten Sauerstoff, und wiederholte dazu die Versuche von Than, Löw und Kolbe. Bei letzterem Versuche fand er Nebel, welche ungeändert durch Wasser gingen, Jodkaliumkleisterpapier schnell blau färbten, auf Thalliumpapier aber wirkungslos waren. In dem Wasser war kein Wasserstoffperoxyd nachzuweisen, so dass Verf. es für möglich hält, diese Nebel seien eine andere Modification des Sauerstoffs als Ozon, nämlich Antozon. Er folgert aus seiner Untersuchung, dass bei schneller Verbrennung der Sauerstoff polarisirt wird, sei es zu Ozon oder zu Antozon, oder in Verbindung mit Wasserstoff und Stickstoff, zu Wasserstoffperoxyd und salpetriger Säure.

Auch bei langsamer Verbrennung, z. B. wenn ein erwärmter Glasstab in einen mit Aetherdampf und Luft gefüllten Kolben gebracht wird, ein Versuch von Odling herrührend, fand Verf. den Sauerstoff activ, namentlich wurde Wasserstoffperoxyd nachgewiesen, jedoch ist es seiner Meinung nach voreilig, die Oxydation einem der drei decisiv zuzuschreiben, ob Ozon, Antozon oder Wasserstoffperoxyd. Versuche, wobei statt Aether Amylen, Aldehyd und Petroleumaether genommen wurde, gaben gleiches Resultat.

K. H. Mertens hat einen Uebelstand, welcher an dem Knopschen Verfahren der Zuckerbestimmung haftet, zu beseitigen versucht. Die Betupfung eines Schwefelammoniumpapierchens setzt eisenfreie Materialien voraus, was schwer zu verwirklichen sei. Verf. hat eine Modification des obigen Verfahren vorgeschlagen, wobei zu überschüssiger, kochender, alkalischer Cyanquecksilberlösung eine bekannte Menge Glycoselösung gesetzt wird. Man lässt nun erkalten, setzt Wasser hinzu bis zu einem bestimmten Volum, und titrirt das darin enthaltene Cyankalium mittelst Silbernitrat. Die alkalische Cyanquecksilberlösung enthält aber schon Cyankalium, man titrirt dessen Menge in einem Theile der Lösung, wozu sie gekocht und zu einem bestimmten Volum verdünnt wird, und bringt diese in Rechnung bei der Zuckerbestimmung. Die vom Verf. zugefügten Belege zeigen, dass mittelst dieses Verfahrens eine ebenso grosse Genauigkeit erreicht wird, als mit dem Fehling'schen.

Ihr Correspondent hat (Dezember 1871) die von O. Löw angegebene Reaction des Schwefelkaliums auf Kupfersulfat auch für andere Salze und andere Flüssigkeiten untersucht. Nickelchlorid, Nickeloxydulsulfat, Quecksilberoxydulnitrat, Kobaltchlorür, Eisenvitriol, Quecksilberchlorid und Bleiacetat wurden durch KHS, auf ähnliche Weise wie Kupfersulfat, zu Metall reducirt, am besten wohl Nickel- und Kobaltsalze, wobei ein Metallskelett von beträchtlicher Festigkeit

zurückblieb. Die überstehende Flüssigkeit war gelb geworden, von mehrfach-Schwefelkalium. Zinksulfat war ganz in weisses Schwefelzink verwandelt, und auf dem Silbernitratkrystalle sass ein dünner Schwefelsilberüberzug und darunter ein äusserst dünnes Häutchen Silber. Bei Nickel- und Kobaltchlorür gelingt die Reduction so gut, dass zur Erhaltung kleiner Mengen dieser Metalle, vielleicht kein geeigneterer Weg zu finden ist.

Als ich auf diese Weise eine Jodkaliumlösung auf einige Salze einwirken liess, ergab sich ein negatives Resultat, jedoch Bleiacetat wurde in eine federförmige weisse Masse umgesetzt, welche beim Uebergiessen mit Wasser plötzlich gelb wurde und kein Kali enthielt, so dass es kein Kaliumbleijodid war, und nur ein heteromorphes Bleijodid sein konnte.

Eine Lösung von gelbem Kaliumchromat wurde durch Kupfersulfat, Silbernitrat, Quecksilberoxydulnitrat und Quecksilberchlorid in Bichromat verwandelt. Bei Kupfersulfat war eine braune Kruste von basischem Kupferchromat um den Krystall. Beim Quecksilberoxydulsalze war unter einer Schicht von Quecksilberoxydulchromat eine ganze Krystallwarze von basischem Nitrat. Das Quecksilberchlorid war mit rothem Chromat überdeckt, und darunter war eine gelbe Schicht, wahrscheinlich von basischem Salze oder Oxyd. Bleiacetat war ganz unverändert geblieben, und Kobaltchlorür war alsbald ganz auseinandergefallen.

Eine Lösung des rothen Blutlangensalzes wurde auf Eisenoxydul-, Kupfer- und Zinksulfat gebracht. Bei dem Eisensalze war nach 12 Stunden die Flüssigkeit grün gefärbt und roch nach Cyanwasserstoffsäure. Auf dem Krystalle fanden sich drei Schichten, eine blaue, eine grüne und eine braune. Die erste war Turnbull's Blau, die zweite hielt ich für Eisencyanürcyanid, die dritte für Eisenhydroxyd. Das Kupfer- und Zinksalz waren in Ferridicyanmetalle verwandelt.

A. Adrieenz hatte seine Untersuchungen über Benzol, Phenol, Monochlor- und Monobrombenzol, welche den Inhalt seiner Promotionsschrift bilden, im Auszug der Section mitgetheilt. Er ist der Ansicht, dass Benzol Methylpentol ($C_5 H_4.CH_3$) sein sollte, und stützte sich hierbei 1. auf die zwei Isomeren Anilin und Picolin, 2. auf das Vorkommen der Base Pyridin ($C_6 H_5 N$) in dem schweren Theeröl, die nach seiner Annahme zu den Verbindungen der aromatischen Reihe gehören sollte; 3. auf die Existenz von nur zwei Isomeren des Monochlor-, Monobrom- und Monojodanilins, während die Theorie Kekulé's drei voraussetzt; 4. auf das Vorkommen von nur zwei Nitroderivaten des Phenols, wiewohl auch hier die Theorie Kekulé's drei fordert.

Verf. verhehlt sich aber nicht, dass viele Thatsachen das Recht zu solcher Hypothese ihm streitig machen. Zunächst suchte er diese

Frage zu erledigen durch den Versuch zur Darstellung der Säure C_5H_3COHO, und weiter die Eigenschaften von Monochlor- und Monobrombenzol, aus Benzol und aus Phenol, einer ganz genauen Prüfung zu unterwerfen. Mit unübertroffener Sorgfalt hat Verf. reines Benzol aus rohem Benzol und aus Benzoesäure, und reines Phenol aus rohem Phenol bereitet. Die Thermometer zur Bestimmung der Siedepunkte, die Gewichte zur Bestimmung des specif. Gew. u. s. w. waren alle mit grosser Genauigkeit verfertigt; schade nur, dass die Grade des Ersteren nicht auf die des Luftthermometers reducirt sind. Verf. bestimmte den Siedepunkt des Benzols aus Theeröl zu 80°.53—80°.62, des Benzols aus Benzoesäure zu 80°.60—80°.67, und den Siedepunkt des Phenols zu 183°.3—184.1. Dieses wurde flüssig bei 37°.8 und wieder fest bei 34°.3. Bei der Bestimmung des spec. Gew. bei verschiedenen Temperaturen befand sich das Pycnometer in einem mittelst Dampf von constanter Zusammensetzung erhitzten Apparate, so dass die Temperatur auch constant blieb. Alle Wägungen waren auf den luftleeren Raum reducirt.

Tabelle der spec. Gew. und des Volums des Benzols aus Benzoesäure von 5 zu 5 Graden. [1])

Temperatur	Spec. Gew.	Volum
0	0.90023	1.
5	0.89502	1.00582
10	0.88982	1.01169
15	0.88462	1.01764
20	0.87940	1.02367
25	0.87417	1.02979
30	0.86891	1.03603
35	0.86362	1.04238
40	0.85829	1.04887
45	0.85291	1.05550
50	0.84748	1.06228
55	0.84198	1.06924
60	0.83642	1.07637
65	0.83078	1.08370
70	0.82505	1.09123
75	0.81923	1.09898
80	0.81331	1.10696

Das spec. Gew. des Benzols aus Theeröl war bei 0° 0.90122 und 0.90129.

Für Phenol wurde aus fünf Bestimmungen von 38°.19—99°.21 folgende Tabelle berechnet.

[1]) Diese sind aus sieben Beobachtungen von 0° bis 77°.87, mittelst der von Kopp aufgestellten empirischen Formel berechnet.

Temperatur.	Spec. Gew.	Volum.
40	1.05433	1.01504
50	1.04663	1.02259
60	1.03804	1.03036
70	1.02890	1.04028
80	1.01950	1.04984
90	1.01015	1.05951
100	1.00116	1.06899

Der Brechungsindex des Benzols wurde mittelst eines Babinet'schen Goniometers für die Natriumlinie zu 1.4957 bestimmt, bei einer Temperatur von 15°.2, sowohl für das aus Theeröl als aus Benzoesäure.

Um das Benzol zu oxydiren wurde eine saure Kaliumpermanganatlösung dazu gesetzt, und von Zeit zu Zeit geschüttelt. Die rothe Flüssigkeit entfärbte sich nach einigen Tagen, nun wurde wieder Kaliumpermanganatlösung zugesetzt und so einige Male fortgefahren. Die so behandelte Flüssigkeit enthielt nur Ameisensäure. Die Oxydation mittelst einer wässrigen Permanganatlösung ging langsam von Statten. Das Benzol wurde abdestillirt, das Residuum abfiltrirt, das Filtrat mittelst Schwefelsäure sauer gemacht und mit Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung enthielt eine Säure, die keine Benzoesäure war, wie sich aus ihrem Verhalten gegen Eisenchlorid erwies. Verf. erhielt zu wenig zu ferneren Untersuchungen von dieser Säure. Ameisensäure war das andere Oxydationsprodukt.

Monochlorbenzol, aus Benzol und Phenol, wurde auf seine physikalischen Eigenschaften untersucht. Der Siedepunkt des Ersteren war zwischen 131°.5 und 131°.97; der des zweiten zwischen 132°.4 und 132° 58, bei einem Barometerstand von 760 Millim.

Specif. Gewicht:

Aus Benzol.		Aus Phenol.	
0°	1.12855	0°	1.12818
9°.79	1.11807	12°.93	1.11421
22°.43	1.10467	20°.96	1.10577
77°.27	1.04428	73°.15	1.04299

Der Brechungsindex für die Natriumlinie war für das Erste 1.528, für das Zweite 1.5255, bei 16°.4.

Die Darstellung des Monobrombenzols gelang Verf. in genügender Menge nur aus Benzol; die Ausbeute aus Phenol war selbst zu gering zur Bestimmung des Siedepunktes, wiewohl 300 Gr. reines Phenol gebraucht wurden. Die nun folgenden Zahlen beziehen sich deshalb nur auf Monobrombenzol aus Benzol. Der Siedepunkt war gelegen zwischen 154°.86 und 155.52. Das spec. Gew. war bei

0°	1.51768
11°.46	1.50236
20°.96	1·48977
77°.76	1.41163

und der Brechungsindex für die Natriumlinie bei 15°. 1.5595.

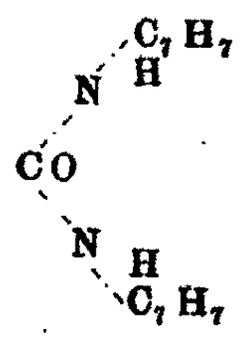
Verf. muss anerkennen, dass seine Versuche nur die Theorie Kekulé's bestätigen können, jedoch giebt er seine oben entwickelte Ansicht nicht auf, und sollten Untersuchungen über Pentachlorbenzol, Pyridin und Picolin darüber entscheiden, ob seine Ansicht falsch sei oder richtig. Leider hat der Tod den hoffnungsvollen jungen Mann hinweggerissen.

Amsterdam, 16. März 1873.

135. O. Meister, aus Zürich 29. März 1873.

Aus den Verhandlungen der Züricher Chemischen Gesellschaft im vergangenen Winter-Semester sind bereits zur ausführlichen Veröffentlichung in diesen Berichten gelangt: die Mittheilungen von Hrn. Dr. Abeljanz über die Einwirkung von metallischem Kalium auf Benzol-Naphtalin; Hrn. Prof. V. Meyer über Nitroverbindungen der Fettreihe (III. IV. und V. Mittheilung); Hrn. Prof. Weith über neue Reactionsverhältnisse des Cyanphenyls und Synthese der Benzol- und Toluylsäure aus den Senfölen; Hrn. Prof. Merz über neue Bildungsweisen der aromatischen Ketone; Hrn. Prof. Schultze über Untersuchung des Wollfetts. — Es bleiben für ein gedrängtes Referat noch folgende Original-Mittheilungen:

Hr. E. Girard hat auf Veranlassung des Hrn. Prof. Merz eine Reihe von Derivaten des Pseudotoluidins untersucht. Des Entstehens von Dipseudotolylsulfcarbamid aus Pseudotoluidin und Schwefelkohlenstoff ist schon früher (diese Ber. IV, 985) gedacht worden. Die entsprechende Sauerstoffverbindung



das Dipseudotolylcarbamid wurde sowohl aus Pseudotoluidin und Kohlenstoffoxychlorid als auch durch Erhitzen von Harnstoff mit Pseudotoluidin erhalten; es krystallisirt in schön weissen Nadeln. Mit

Schwefelkohlenstoff auf 200° erhitzt, giebt es Dipseudotolylschwefelharnstoff und Kohlenoxysulfid.

Das Tripseudotolyl-Guanidin

$$C(N(H)C_7H_7)(N(H)C_7H_7)=N.C_7H_7$$

wurde sowohl aus dem Dipseudotolylharnstoff als auch aus dem entsprechenden Schwefelharnstoff dargestellt; aus dem Harnstoff durch Erhitzen mit PCl_3 und Pseudotoluidin, aus dem Schwefelharnstoff durch Erhitzen mit Pseudotoluidin allein oder in weingeistiger Lösung mit Pseudotoluidin und Bleioxyd. Das Tripseudotolylguanidin bildet weisse, zu blumenkohlartigen Massen gruppirte Nadeln; es schmilzt etwas über 100°, löst sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Ligroin. Wird das Guanidin mit Schwefelkohlenstoff auf 180° erhitzt, so entsteht Dipseudotolylschwefelharnstoff und Pseudotolylsenföl

$$C(NH.C_7H_7)(NH.C_7H_7)=N.C_7H_7 + CS_2 = C(NH.C_7H_7)(NH.C_7H_7)=S + N(C_7H_7)=C=S.$$

Am besten erhält man das Pseudotolylsenföl aus dem Schwefelharnstoff durch Kochen mit rauchender Salzsäure

$$C(NH.C_7H_7)(NH.C_7H_7)=S + HCl = N(C_7H_7)(H)=H.HCl + N(C_7H_7)=CS.$$

Es ist ein farbloses, stechend riechendes Liquidum von stark lichtbrechenden Eigenschaften, geht leicht mit Wasserdämpfen über und siedet constant bei 239°

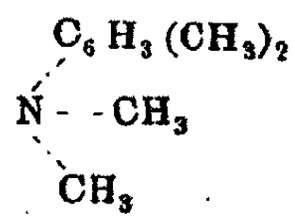
Nach Art der Senföle bildet auch das Pseudotolylsenföl mit Aminbasen leicht Schwefelharnstoffe; der mit festem Toluidin erhaltene Schwefelharnstoff krystallisirt in weissen seideglänzenden Nadeln; er zerfällt durch heisse Salzsäure in Paratoluidin und Pseudotolylsenföl. Aehnlich wird der Schwefelharnstoff, welcher aus Phenylsenföl und Pseudotoluidin entsteht, durch Salzsäure zersetzt, nämlich in Anilin und Pseudotolylsenföl, welches mit Pseudotoluidin den normalen Dipseudotolylschwefelharnstoff lieferte.

Mit Chlorkohlensäureäther gibt das Pseudotoluidin öliges Pseudotolylmethan; wird dieses mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt, so destil-

lirt Pseudotolylcyanat; es ist eine farblose, stark lichtbrechende und heftig riechende Flüssigkeit, welche bei 186° siedet.

Hr. stud. phil. N. Gerber beabsichtigt, das Ditolylamin einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen. Er hat dasselbe durch Erhitzen von Toluidin mit Toluidin-Chlorhydrat dargestellt; es bildet lange weisse Nadeln, welche bei circa 79° schmelzen. Vor der Hand wurden unter Anwendung von Ditolylamin und der Säurechloride das Acetyl- und das Benzoylditolylamin dargestellt; beide Körper krystallisiren leicht in prismatischen Formen; die Acetylverbindung schmilzt bei 85°, die Benzoylverbindung bei 125°.

Von einer Theerfarben-Fabrik erhielt das Universitäts-Laboratorium behufs näherer Untersuchung einen krystallinischen Körper übersandt, welcher laut Angabe bei der Bereitung des Methylanilins entsteht und erst sehr hoch siedet. Mit der Untersuchung hat sich Frl. L. Sesemann befasst. Das Object bestand aus einer ölgetränkten feinnadligen Krystallmasse. Die Masse wurde scharf abgepresst, destillirt und aus Ligroine umkrystallisirt, wobei concentrisch geordnete lange Nadeln anschossen. Nach mehrfachem Umkrystallisiren war die Substanz völlig weiss; sie schmilzt bei 87°, destillirt unverändert und wird von Weingeist und Aether leicht gelöst. Die Zusammensetzung entspricht der eines quadrimethylirten Anilins $C_{10}H_{15}N$. In der That zeigt der Körper das Verhalten einer Base und gibt krystallisirende Salze. Der wenig löslichen Platinverbindung entspricht die Formel $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$; beim Erhitzen mit Bromäthyl entsteht ein durch alkalische Lauge nicht verändertes Bromür $C_{12}H_{20}NBr$. der Körper ist daher eine Nitrilbase



Hr. Prof. V. Merz berichtete über mehrere Ketone, welche er zusammen mit Hrn. Kollarits nach dem in diesen Berichten V, 447 angeführten Verfahren dargestellt hat. Unter diesen Körpern, welche demnächst eingehend beschrieben werden sollen, notire ich das schön krystallisirte Tolylphenylketon, es schmilzt erst bei 56.5° und wird durch Natronkalk bei hoher Temperatur in Paratoluylsäure und Benzol zerlegt.

Aus Naphtalin und den beiden Naphtoesäuren werden zwei gleichfalls krystallirende isomere Dinaphtylketone erhalten.

Hr. Prof. E. Kopp machte Mittheilungen über Brasilin und Resorcin. Als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Brasilin benutzt man vortheilhaft die dunkelbraunrothen Krusten, welche in nicht unbeträchtlichen Quantitäten sich bei der Bereitung und beim Aufbe-

wahren der käuflichen Brasilienholz-Extracte nach und nach absetzen; neben mechanischen Unreinigkeiten und harzartigen Substanzen bestehen dieselben hauptsächlich aus Brasilin und Brasilinkalklack.

Man zerreibt sie mit 5 pCt. salzsäurehaltigem Wasser und kocht den gewaschenen Rückstand mit Wasser, dem man 10—15 pCt. Weingeist zugesetzt hat; aus dem Filtrat schiesst beim Erkalten das Brasilin in schönen gelblichen Krystallen an und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein erhalten werden. — Man kann auch die Krusten direct mit kochendem Wasser, das einige Procent Salz- oder Schwefelsäure enthält, ausziehen und das beim Erkalten des Filtrats sich ausscheidende Brasilin durch Umkrystallisiren reinigen. Alle Waschwasser- und Mutterlaugen werden zweckmässig zur Trockne abgedampft unter Zusatz von etwas Kreide, um freie Säure zu neutralisiren; bei der trockenen Destillation liefern sie Resorcin.

Reines Brasilin ist farblos und giebt auch mit ausgekochtem Wasser ungefärbte Lösungen, welche gebeizte Baumwolle nur schlecht färben. Beim Stehen an der Luft nehmen die Lösungen eine gelbe, dann rothgelbe Färbung an und gewinnen dadurch an Färbekraft; aus solchen Lösungen wird es aber immer schwieriger, wieder krystallisirtes Brasilin zu erhalten.

Reines Brasilin löst sich in sehr verdünnter Natronlauge mit prachtvoller Carminfarbe; wird eine solche Lösung mit etwas Zinkstaub in einem gut geschlossenen Gefäss auf dem Wasserbad erhitzt, so erfolgt bald eine Reduktion, in Folge deren die Flüssigkeit wieder farblos wird. Diese farblose Lösung ist eines der empfindlichsten Reagentien auf Sauerstoff; der geringste Luftzutritt bewirkt wieder intensiv carminrothe Färbung.

Reines oder unreines Brasilin (Brasilienholz-Extract-Krusten) in einer eisernen oder kupfernen Retorte der trockenen Destillation unterworfen, liefern ziemlich viel aufgeblähte Kohle im Rückstand, und man erhält ein wenig gefärbtes Destillat, welches durch ein nasses Filtrum filtrirt (um etwas theerartige Producte auszuscheiden) und auf dem Wasserbad concentrirt, beim Erkalten sehr schöne, wohl ausgebildete, nur wenig gefärbte Krystalle von Resorcin liefert; es ist dies gewiss die einfachste, leichteste und wenigst kostspielige Methode, um Resorcin darzustellen. Die Krystalle in einer Retorte geschmolzen (98—99°) und destillirt (Siedepunkt 266—267°) liefern ein klares farbloses, stark Licht-brechendes Destillat, welches beim Erkalten zu einer langstrahligen, ganz weissen Masse von reinem Resorcin erstarrt. — Eine charakteristische Reaction des Resorcins ist folgende: Die geringste Quantität mit einem Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure übergossen, löst sich darin mit orangegelber Färbung auf; diese wird nach und nach dunkler, dann grünlich blau, grün und geht nach 20—30 Minuten in das prachtvollste Blau über; erwärmt man die

blaue Lösung auf 90—100°, so geht das Blau in ebenso schönes Purpurroth über. Die purpurrothe Lösung mit Wasser verdünnt wird gelbroth, beim Uebersättigen mit verdünnter Natronlauge intensiv carminroth. Die Flüssigkeit zeigt dabei ausgezeichnete Fluorescenz: bei reflectirtem Licht erscheint sie ganz trüb und undurchsichtig, wie wenn ein braunrothgelber Körper in grosser Quantität darin suspendirt wäre.

Die Formel des wasserfreien Brasilins kann durch $C_{22}H_{18}O_7$ ausgedrückt werden; es würde dann folgende Beziehung zwischen Brasilin, Hämatoxylin und Resorcin bestehen:

Brasilin.		Hämatoxylin.		Resorcin.

$$C_{22}H_{18}O_7 + H_2O = C_{16}H_{14}O_6 + C_6H_6O_2$$

Hr. O. Witt hat bei Darstellung von α-Naphtoesäure nach der Merz'schen Methode auf Vorschlag von Hrn. Prof. Kopp mit Vortheil das Cyankalium durch getrocknetes gelbes Blutlaugensalz ersetzt und dabei neben grösserer Ausbeute auch sogleich reineres Naphtonitril erhalten. Die Methode lässt sich auch zur Darstellung anderer Nitrile, auch in der Fettreihe anwenden, z. B. lässt sich damit leicht auch Propionitril aus Kaliumäthylsulfat gewinnen; zur fabrikmässigen Darstellung von Naphtoesäure und Benzoesäure hat sie den Vortheil der grösseren Billigkeit und Nichtgiftigkeit des Ferrocyankaliums vor dem (ausserdem häufig Kaliumcyanat enthaltenden) Cyankalium voraus.

Hr. R. Bindschedler, Fabrikant in Basel, gibt folgende leichte Trennungsmethode für Toluidin und Pseudotoluidin. Die Anilinfabrik von Dalsace frères in Paris bringt ein *aniline lourde spéciale* in den Handel, welches zwischen 198—200° siedet, also nur aus Toluidin und Pseudotoluidin besteht. Durch vergleichende Acetylisirungs-Versuche wurde constatirt, dass sich dieses käufliche Toluidin genau so verhält, d. h. genau so viel reines Acettoluidin liefert wie ein Gemenge von 70 pCt. Pseudotoluidin und 30 pCt. Toluidin. — Eine Trennung der beiden Toluidine lässt sich auf folgende Weise bewerkstelligen:

Man löst in 25 Litres kochendem Wasser 2500 Gr. Oxalsäure, setzt 6 Litr. concentrirte Salzsäure (20°) zu und giesst langsam 10 Klgr. käufliches Toluidin ein, erhitzt nochmals zum Kochen und lässt unter beständigem Umrühren auf 60° erkalten und filtrirt rasch den krystallinischen Niederschlag ab. Der Niederschlag gepresst und mit etwas Wasser gewaschen, giebt durch Zersetzen mit Natronlauge und Destillation krystallisirtes Toluidin (Schmelzpunkt 45°).

Zu dem erkalteten Filtrat setzt man unter Umrühren weitere 2 Klgr. Oxalsäure, wodurch der krystallinische Niederschlag vermehrt wird; derselbe besteht aus einem Gemisch von oxalsaurem Toluidin und oxalsaurem Pseudotoluidin; als sehr toluidinreich dient er bei einer neuen Operation für Darstellung von Toluidin.

Ist die Flüssigkeit vollständig erkaltet, so wird nach heftigem Umrühren eine Probe derselben filtrirt. Giebt diese auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Oxalsäurelösung beim Schütteln durchaus keine Abscheidung mehr, so wird die ganze Menge der Flüssigkeit filtrirt, das Filtrat mit Natronlauge destillirt und das vom Wasser abgehobene ölige Destillat rectificirt. Das so erhaltene technisch reine Pseudotoluidin kann nur Spuren von Anilin und höchstens sehr geringe Mengen von Toluidin enthalten, da selbst bei Acetylisirung grösserer Quantitäten keine Ausscheidung von Acettoluidin erfolgt. — Das Verfahren kann auch bei Verarbeitung kleinerer Mengen, z. B. 200 Gr. *aniline lourde* angewendet werden.

Hr. Prof. V. Meyer bemerkt mit Rücksicht auf die von Hübner (d. Ber. VI, 110) ausgesprochene Vermuthung, der von V. Meyer und Dulk aus Eisessig und Chloral erhaltene Körper sei eine Säure, die in naher Beziehung zu dem Einwirkungsprodukt von Acetonitril auf Chloral stehe, dass diese Vermuthung irrthümlich sei. Lässt man nämlich eine Mischung von wasserfreiem Chloral und Eisessig über Schwefelsäure verdunsten, so erhält man Krystalle, welche je nach den Versuchsbedingungen, namentlich der schnelleren oder langsamern Verdunstung, entweder gewöhnliches oder ein neues isomeres Chloralhydrat sind.

Bei rascher Verdunstung wurde ein schön krystallisirender Körper erhalten, welcher bei 80° schmolz, (also 23° höher als Chloralhydrat) und dessen Zusammensetzung genau der des Chlorhydrats entsprach:

$$Cl = 64.47 \;,\; C = 14.83 \quad H = 1.78.$$
$$\text{berechnet: } Cl = 64.35 \quad C = 14.50 \quad H = 1.81.$$

Bei langsamer Verdunstung wurden Krystalle von niedrigerem Schmelzpunkt (zwischen 60 und 80° bei verschiedenen Versuchen schwankend) in anderen Fällen vollkommen reines gewöhnliches Chloralhydrat (Schmelzpunkt 57°) erhalten. Es ist hiernach kaum zweifelhaft, dass das neue Chloralhydrat unter gewissen Bedingungen in das gewöhnliche überzugehen vermag. Die Versuche sind noch nicht abgeschlossen.

Bezüglich der Verbindung, die nach Meyer und Dulk aus trocknem salzsäurefreiem Chloral und Trimethylamin unter Zischen entsteht, bemerkt Hr. Prof. V. Meyer, dass dieselbe stickstofffrei ist. Das Trimethylamin kann aus dem Reactionsproduct durch einen Luftstrom unverändert wieder gewonnen werden. Die Analysen des weissen amorphen Reactionsproductes haben noch nicht genügend übereinstimmende Resultate gegeben. Durch Wasser erhält man daraus eine schön krystallisirte Verbindung; durch alkoholhaltigen Aether ein schön krystallisirendes Chloral-Alkoholat, das bei 44—46° schmilzt und dessen Analyse ergab:

Cl = 54.82 ; C = 24.39 ; H = 4.05 gefunden
Cl = 55.04 ; C = 24.80 H = 4.62 berechnet.

Die chemische Natur der Verbindung sowie des durch Einwirkung von Wasser entstehenden Productes bleibt noch aufzuklären.

---

136. A. Henninger, aus Paris 25. März 1873.

Academie, Sitzung vom 10. März.

Hr. A. Wurtz legt der Academie seine schon vor fast drei Jahren zum Abschluss gekommenen Untersuchungen über die Dampfdichte des Phosphorpentachlorids vor. Er hat dieselbe einerseits bei möglichst niedriger Temperatur durch Diffussion in Luft bestimmt und andererseits durch Verflüchtigen des Chlorids in Phosphorchlorür.

Wenn die anomale Dampfdichte des Phosphorchlorids auf einer Dissociation beruht, so muss, da die Wärme das Hauptagens derselben ist, die Dichte zunehmen, wenn man die Temperatur erniedrigt; ferner muss die Dampfdichte sich der theoretischen auch dann nähern, wenn man die Verdampfung des Chlorids in einer Atmosphäre vor sich gehen lässt, welche mit einem der Zersetzungsprodukte (Chlor oder Phosphordichlorid) angefüllt ist. Beide Folgerungen der Dissociations-Theorie sind nun durch den Versuch vollkommen bestätigt worden.

Nach der ersten Methode hat er folgende Resultate erhalten:

	Temperatur	Red. Volumen des Perchlorides	Dampfdichte	Partieller Druck des diffundirten Dampfes
I	145°	85.1^{cc}	6.70	311^{mm}
II	145°	86.0	6.33	307
III	145°	115.3	6.55	391
IV	137°	39.75	6.47	148
V	137°	65.05	6.46	243
VI	137°	63.90	6.42	234
VII	137°	75.27	6.48	281
VIII	137°	79.4	6.54	269
IX	129°	52.8	6.63	170
X	129°	45.1	6.31	165
XI	129°	52.7	6.18	191

Die in der zweiten Versuchsreihe angewendete Methode ist schon früher beschrieben (diese Berichte III, p. 572); es ist jedoch hinzuzufügen, dass bei allen Versuchen der Chlorgehalt des Wassers, über welchem man den Ballon geöffnet, doppelt bestimmt und allein zur Berechnung benutzt wurde (das Totalgewicht der beiden Chloride war

aus den zwei Wägungen des Ballons berechnet). Bei 7 Versuchen wurde auch der Phosphorgehalt ermittelt und diente zur Controlle.

Die früher angegebenen Zahlen müssen etwas abgeändert werden, da bei ihrer Berechnung sich kleine Fehler eingeschlichen und kleine Correctionen nicht berücksichtigt sind.

	Corrigirte Temperaturen (auf Luftherm.)	Reducirtes Volumen des Chlorids	Dampfdichte	Parrtieller Druck des Chloriddampfes
I	165°.4	49.2^{cc}	7.25	194^{mm}
II	164.9	83.4	7.38	338
III	174.3	55.5	7.74	168
IV	189.0	101.8	6.27	441
V	175.3	62.2	7.06	271
VI	175.3	77.1	7.03	343
VII	176.2	121.8	6.88	411
VIII	169.4	94.4	7.16	394
IX	160.5	54.4	7.44	214
X	165.4	90.9	6.80	413
XI	175.8	75.6	7.00	318
XII	173.3	97.8	6.68	423
XIII	170.3	39.5	8.30	174

Das Mittel aller Versuche (unter Beseitigung von No. 4, welche bei zu hoher Temperatur angestellt) ist 7. 226, während die Theorie 7.217 (PCl_5 = 2 vol.) ergiebt. Die Dampfdichte des Phosphorpentachlorids ist daher die der atomistischen Verbindung PCl_5; wenn 2 Vol. Phosphorchlorürdampf 1 At. P und 3 At. Cl enthalten, so sind in 2 vol. Chloriddampf 1 At. P und 5 At. Cl vorhanden. Es liegt kein Grund vor anzunehmen, dass 2 dieser Chloratome in einem anderen Zustande sich befinden wie die 3 anderen; alle 5 At. sind mit 1 At. Phosphor verbunden und bilden eine atomistische Verbindung, das Phosphorchlorid. Wenn daher der Phosphor in dem Chlorür dreiwerthig ist, wie im Phosphorwasserstoff, so ist er fünfwerthig im Phosphorchlorid.

Hr. Ch. Froté hat nach der Methode von Zincke Naphtylphenylmethan $CH_2\begin{cases}C_{10}H_7\\C_6H_5\end{cases}$ durch Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemenge von Chlorbenzyl und Naphtalin dargestellt. Es bildet prachtvolle farblose, bei 64° schmelzende Nadeln. Mit Brom bildet es das Substitutionsprodukt $C_{17}H_{13}Br$. Hr. D. Tommasi berichtet über den Chloracetylharnstoff; ich habe dieser Arbeit schon erwähnt.

Hr. A. Müntz hat in gewissen Schwämmen Trehalose, allein oder neben Mannit vorgefunden. Der *Agaric. muscar.* enthält z. B. in trocknem Zustande ungefähr 10 pCt. dieses Zuckers.

Nach Hrn. A. Béchamp gerinnt die Milch bei völligem Ab-

schlusse von Sauerstoff und selbst nach Zusatz von Creosotwasser; er schreibt das Gerinnen der Wirkung der in der Milch natürlich enthaltenen *Microzyma* zu. Die geronnene Milch enthält nach Béchamp neben Milchsäure, ziemlich bedeutende Mengen Alkohol und Essigsäure.

Academie, Sitzung vom 17. März.

Hr. Berthelot theilt der Academie Bestimmungen mit über die Absorptionswärme von H Cl, H Br und H I durch Wasser und über die Wärmetönungen beim Verdünnen der concentrirten Lösungen dieser Säuren mit Wasser.

H Cl (36.5 Gr.) entwickelt mit 200 — 800 H_2O 17.43 Cal.; H Br (81 Gr.) 20.00 Cal. (mit Wasserdampf gesättigtes Gas giebt fast dieselbe Zahl: 20.16); H I (128) 19.57 Cal.

Die Wärmetönungen beim Verdünnen der Lösungen $HCl + nH_2O$; $HBr + nH_2O$ und $HI + nH_2O$ mit viel Wasser (100—250 H_2O) werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt.

$$\text{Für } HCl + nH_2O \quad Q = \frac{11.62}{n}$$

Die Gleichung giebt genaue Werthe bis $n = 10$: darüber sind die berechneten Zahlen etwas zu gross. Die Wärmetönung ist folglich der Wassermenge welche die flüssige Salzsäure schon enthält, umgekehrt proportional.

$$\text{Für } HBr + nH_2O \quad Q = \frac{12.06}{n} - 0.20.$$

Richtig bis $n = 40$; darüber kann das Glied 0.20 weggelassen werden.

$$\text{Für } HI + nH_2O \left(Q = \frac{11.74}{n} - 0.50. \right.$$

Bei Werthen von n, welche über 20 liegen, kann das Glied 0.50 weggelassen werden.

Ferner hat Hr. Berthelot die Molecularvolumina der wässrigen Wasserstoffsäuren bestimmt.

Ein Volumen Wasser löst bei —12° 560 vol. H Cl, bei 0° 500 vol. Die nach der Ure'schen Tabelle der Dichten der wässrigen Salzsäure, welche Hr. Berthelot bestätigt, berechneten Molecularvolumen werden durch folgende Formel wiedergegeben.

$$HCl + nH_2O; \; V = 18n + \frac{10}{n}.$$

$$\text{Für } HBr + nH_2O \text{ ergiebt sich } V = 18n + \frac{7}{n} + 25.5.$$

$$\text{Für } HI + nH_2O \text{ ist } V = 18n + 35.5.$$

Hr. Berthelot knüpft an diese Versuche eine Reihe interessanter Betrachtungen über die Beziehungen der Molecularvolumina der Wasser-

stoffsäuren, der Haloidsalze und organischen Säurechloride, Bromide und Jodide. Er gelangt zu folgendem Satze: Die Bildung von Verbindungen, welche eine fast constante Differenz in ihren Molecularvolumen darbieten, ist von Wärmeentwicklungen begleitet, deren Differenz ebenfalls fast constant ist.

Die HH. S. Champion, Pellet und Grenier beschreiben einen Apparat zur Bestimmung kleiner Mengen Natrium mit dem Spectroscop. Mit Hülfe desselben erzeugen sie zwei nebeneinanderliegende Spectren, das eine von einer constanten Natriumflamme, das andere von der zu untersuchenden Flamme herrührend, und schwächen die Lichtstärke des helleren durch Einschieben eines blauen prismatischen Compensators so, weit ab, dass sie der des anderen gleichkommt. Bei den Bestimmungen verfährt man folgendermassen: man taucht einen Platindraht (1 Millim. stark) in die höchstens 1 pCt. Natrium enthaltende Flüssigkeit, trocknet ihn rasch bei 100° und zieht denselben mit gleichmässiger Geschwindigkeit (es dient dazu eine besondere Vorrichtung, welche die Verfasser ausführlich beschreiben) durch einen Bunsen'schen Brenner. Da die Drähte ungefähr 17 Centim. lang sind, hat man vollkommen Zeit genug, um die Gleichheit beider Natriumlinien mittelst des Compensators herzustellen. Der Apparat wird mittelst titrirter Natriumlösungen graduirt. Von den einzelnen Vorrichtungen des Apparats kann ohne Zeichnung nicht leicht ein Bild gegeben werden.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 21. März.

Hr. West hat vor kurzem ein grosses Werk, Statistik der Atomvolumina betitelt, veröffentlicht; er legt der Gesellschaft sein Buch vor, und die Auseinandersetzungen, welche er über den Plan desselben giebt, füllen fast die ganze Sitzung aus.

Hr. Friedel zeigt der Gesellschaft eigenthümliche Krystalle von Benzoësäure vor, welche Hr. Guichard beim langen Stehenlassen von Benzoëharz mit Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Dieselben sind ziemlich gross und gleichen vollständig den Gypskrystallen; sie sind klinorhombisch, konnten jedoch nicht genau gemessen werden, da die Flächen gewölbt sind; Spaltbarkeit vollkommen.

---

137. R. Gerstl, aus London den 4. April.

In der gestrigen Sitzung der Chemischen Gesellschaft machten die Herren Gladstone und Tribe eine weitere Mittheilung über das Verhalten einiger organischen Verbindungen gegen das Kupfer-

Zink-Element. Beim Behandeln von Jodamyl mit Zinkamalgam in geschlossenen Röhren erhielt Frankland ein Gemisch dreier Kohlenwasserstoffe, nämlich: Amyl, $C_{10}H_{22}$, Siedepunkt 155°, Amylwasserstoff, C_5H_{12}, Siedepunkt 30°, und Amylen C_5H_{10}, Siedepunkt 35°. Zinkamyl fand sich nicht vor. In der Absicht zu erfahren, ob diese letztere Verbindung mittelst des Cu-Zn-Elementes aus Jodamyl dargestellt werden könnte, unterzogen G. und T. dieses Jodid einem ähnlichen Experimente wie früher das Jodäthyl[1]). Die Reaction ist bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr langsame, verstärkt sich aber bei Anwendung von Wärme. Erhitzt man das Jodamyl bis zum Sieden (146°), so ist die Zersetzung von 5 CCm. Flüssigkeit in etwa einer Viertelstunde vollendet. Es entstehen flüchtige Körper, die in Kühlgefässen aufgefangen sich als Amylwasserstoff und Amylen erweisen, und in dem Operationskölbchen bleiben eine klare Flüssigkeit und ein in selber nahezu unlöslicher weisser krystallinischer Körper. Setzt man das Erhitzen des Kölbchens fort, so destillirt auch diese Flüssigkeit über und zeigt, wenn untersucht, alle Eigenschaften von Frankland's Amyl. Gleichzeitig mit dem Uebergehen des Amyls entsteht ein an der Luft rauchender Körper, und bei 160° fangen die weissen Krystalle an sich zu zersetzen, — ein Constituent derselben destillirt über, und ein anderer bleibt als feste Substanz im Fläschchen; das Destillat ist reines Amyl. Zinkamyl konnte unter den Produkten der Reaction nicht entdeckt werden. Um es zu gewinnen, wurde vorstehendes Verfahren modificirt, — man liess die Destillationsprodukte in das Kölbchen zurückfliessen. Es wurden auf diese Weise etwa 28 pCt. Zinkamyl erhalten. Um grössere Ausbeute zu erzielen, wurde die Destillation der Zinkamyldämpfe unter vermindertem Luftdrucke vorgenommen, — die Menge der so bereiteten Zinkverbindung war in zwei Experimenten 40 und 45.5 pCt. bezüglich.

Die Analogie der Zersetzung des Jodamyls in die Flüssigkeiten $C_{10}H_{22}$, C_5H_{12} und C_5H_{10} mit den secundären Reactionen, in welchen Jodäthyl die Gase C_4H_{10}, C_2H_6 und C_2H_4 liefert, ist bereits von Frankland angedeutet worden; doch erhielt derselbe, da er bei hoher Temperatur arbeitete, bloss die secundäre der die Anwendung des Cu-Zn-Elementes begleitenden Reactionen. Die Analogie wird nun von den Verfassern weiter geführt: Wie in der Zerlegung des Jodäthyls das krystallinische C_2H_5JZn sich bildet, so entsteht aus dem Jodamyl das krystallinische $C_5H_{11}JZn$; zwei Moleküle des Einen werden durch Wärme in $C_4H_{10}Zn$ und ZnJ_2 gespalten, und zwei Moleküle des Andern in $C_{10}H_{22}Zn$ und ZnJ_2, und die Spaltung ist in beiden Fällen von ähnlichen secundären Reactionen begleitet. Während aber diese Reaction bei der Aethylverbindung haupt-

[1]) Diese Berichte, VI, 200.

sächlich auf die Bildung von $Zn J_2$, Zn, $C_2 H_6$ und $C_2 H_4$ hinausläuft, giebt der aus Jodamyl stammende krystallinische Körper, $C_5 H_{11} J Zn$, vorzugsweise $Zn J_2$, Zn und $C_{10} H_{22}$.

Wurde das Cu-Zn-Element erst mit etwas Wasser befeuchtet und dann mit Jodamyl für einige Zeit bei 100° digerirt (mit zurückführendem Kühlrohr), so bildete sich reiner Amylwasserstoff. Gleiches Resultat ergab sich wenn statt Wassers ein wenig Alkohol dem Jodamyl zugesetzt wurde, nur war in diesem Falle die Reaction eine schleunigere und erforderte bloss 70° statt 100° Wärme.

Jodmethyl, für sich allein, wird vom Cu-Zn kaum merklich angegriffen. Setzt man selbem aber durch Befeuchten des Elementes eine Spur Wasser zu, so beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur (12°) die Entwickelung von Marsh-Gas. Die Reaction ist übrigens eine ziemlich langsame, — 5 CCm. Jodmethyl entwickelten 18 Stunden lang Gas; die Menge desselben war nach dieser Zeit 1414 Cm., — Theorie verlangt 1782 Cm.

Wurde das Wasser durch Alkohol ersetzt, so ergab sich dasselbe Produkt, doch war die Menge desselben geringer als im vorigen Falle.

Dr. Wright berichtete über einige Cymole aus verschiedenen Quellen. Es wurden acht Varietäten untersucht, die er folgenderweise bereitete:

1) Durch Einwirkung von Hitze auf $C_{10} H_{15} Cl$, welcher Körper mittelst Phosphorpentachlorids aus Myristicol gebildet wird.

2) Durch Behandeln von Myristicol mit Chlorzink.

3) Durch Erhitzen des aus Kampher mittelst Pentachlorides gewonnenen Produktes $C_{10} H_{16} Cl_2$.

4) Durch Destillation aus Muscatnussöl und Zerstörung des das Destillat begleitenden Terpens mittelst Schwefelsäure.

5) Durch Behandlung von Terpentinöl mit Schwefelsäure.

6) Durch Erhitzen von Hesperiden-Dibromid, $C_{10} H_{16} Br_2$.

7) Durch Erhitzen der Dibromverbindung des aus Muscatnussöl gewonnenen Terpens.

8) Isolirt aus Kümmelöl.

Nach wiederholten Destillationen über Natrium ergaben sich die folgenden Siedepunkte (corrig.) für die obigen acht Cymole:

1.	2.	3.	4.
176—178°	173—177°	175—178°	173—177°
5.	**6.**	**7.**	**8.**
174—177°	175.5—177.5°	176—178°	175.5—177.5°

Alle hatten denselben Geruch und, nach Dr. Gladstone's Bestimmungen, gleiches spec. Gewicht (0.86), gleichen Refractions-Index (1.48) und gleiche Dispersion (0.035). Oxydation mittelst Chromsäure

ergab in allen Fällen dieselben Produkte, nämlich Essigsäure, ganz frei von höhern Homologen, und Terephtalsäure (25 bis 50 pCt. des angewendeten Kohlenwasserstoffs), frei von Isophtalsäure.

Verfasser revidirte sodann die durch andere Untersucher erlangten Resultate und sprach sich für die Existenz von bloss einer Varietät von Cymol aus, das er als ein Methyl-Propyl-Benzol oder Methyl-Isopropyl-Benzol ansieht.

Da vier Terpene bekannt sind, welche Cymol-Dihydride sind, nämlich

Terpentin-Terpen Citronenöl-Terpen	Williams, Barbier, Oppenheim
Pomeranzenöl-Terpen Muscatnussöl-Terpen	Gladstone, Wright

so folgt, dass entweder Terephtalsäure kein 1.4 Benzol Abkömmling ist, oder, dass während des Austretens von H_2 aus dem Cymolwasserstoff die Methyl- und Propylgruppen gegenseitig Plätze wechseln, — von 1.2 oder 1.3 zu 1.4 — denn nur drei Constitutionsformeln sind möglich für das Dihydrid des Methyl-Propyl — 1.4 — Benzols, nämlich

$$C_6 - Pr\,H - H_2 - H - Me - H - H$$
$$C_6 - Pr - H_2 - H_2 - Me - H - H$$
$$C^6 - Pr - H - H_2 - Me\,H - H - H$$

Wird ein solcher Platzwechsel als möglich angenommen, so können 15 durch H_2 Austritt Cymol gebende Körper existiren.

---

138. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland

899. W. Garton, Southampton. „Klären von Bier.„

Datirt. 25. März 1872.

Das Klärmittel ist phosphorsaurer Kalk, und die Klärung wird folgenderweise vorgenommen: Man mischt in die Würze eine ganz concentrirte Lösung von phosphorsaurem Natron, — etwa 17 Pfund krystallisirtes Phosphat auf 100 Fässer Würze, setzt nachher Gyps oder Chlorcalcium und hierauf gelöschten Aetzkalk zu. Statt des Natronsalzes kann auch Phosphorsäure oder ein lösliches Kalkphosphat verwendet werden. Der Zusatz des Klärmittels mag in irgend einem Stadium des Brauprocesses stattfinden, — vor oder nach der Gährung. Schliesslich wird das Verfahren auch für andere gegohrene Flüssigkeiten empfohlen.

908. G. J. Snelus, Dowlais, Wales. „Feuerbeständiges Material für das Innere von Kuppel- und Flammenöfen.“

Datirt 25. März 1872.

Statt der bisher üblichen Materialien, die alle mehr oder weniger Kieselsäure enthalten, schlägt Hr. Snelus Kalk oder Magnesia, oder eine Mischung Beider, mit oder ohne Zusatz von etwas Eisenoxyd vor. Der Raum zwischen dieser basischen Bekleidung und dem Ziegelwerk des Ofens wird mit einer Mischung von

Kalk und Staub von gut ausgebrannten Cokes ausgefüllt. Dieses letztere Gemenge ist so bestellt, dass es allmälig auf der einen Seite — nächst den Thonziegeln — in Kohle übergeht, auf der andern in Kalk.

909. **W. R. Lake, London. (Für Croll, Barett und Plush, Philadelphia, V. St.) „Material für Axenlager."**
Datirt 25. März 1872. P. P.

Ein Gemenge von Kieselsand, Soda, Natriumbicarbonat, arseniger Säure, Knochenstaub, Bleioxyd, Lehm und Manganoxyd wird geschmolzen oder halbflüssig gemacht und so in die gewünschte Form gebracht.

921. **G. H. Smith, New-York. „Rostschutz für Eisen."**
Datirt 26. März 1872.

Spricht von der Vertheilung der in Pat. Spec. 624/1872 [1]) erwähnten Legirung auf der zu schützenden Oberfläche.

926. **A. C. Henderson, London. (Für F. Chapusot, Pantin, Frankreich) „Behandlung der Abortenstoffe."**
Datirt 27. März 1872.

Die Aborten-Masse wird durch Pumpen in verschliessbare Cylinder gebracht, mit Kalk vermischt und der Destillation unterworfen. Das freiwerdende Ammoniak wird in Schwefelsäure aufgefangen und der Rückstand in den Cylindern filtrirt. Die Specialität der Erfindung ist der Filtrirapparat.

927. **J. S. Joseph, Ruabon, Wales. „Farbstoff aus Eisenoxyd."**
Datirt 27. März 1872. P. P.

Der Absatz eisenhaltiger Wässer wird getrocknet, gepulvert, calcinirt und für sich allein oder andern Stoffen beigemengt als Anstreicherfarbe verwendet.

931. **T. R. Crampton, London. „Puddel-Oefen."**
Datirt 28. März 1872.

Die Kammer, in welcher das Feuermaterial verbrennt, und jene, in der das Eisen gepuddelt wird, befinden sich in einem horizontalen, um die eigene Achse sich drehenden, eisernen Cylinder. Durch diese Vorrichtung wird das, in andern revolvirenden Oefen erforderte, bewegliche Verbindungsrohr zwischen der Wärmequelle und dem Reductionsraume vermieden, und das hiemit verbundene Lecken eliminirt.

935. **E. Meldrum, Dechmont, Schottland. „Reinigung von Paraffin und Petroleum."**
Datirt 28. März 1872.

Paraffin wird in Pulverform in einer Reihe von unter einander verbundenen geschlossenen Gefässen mit einer gesättigten Lösung von Paraffin in Steinöl gewaschen. Es sollen bei dieser Behandlung alle Unreinigkeiten des rohen Paraffins fortgeschafft werden.

Die Reinigung natürlichen sowie künstlichen Petroleums wird durch Einleiten von Schwefligsäuregas — erhalten durch Rösten von Pyriten — und Absetzenlassen des gebildeten Niederschlages bewerkstelligt.

938. **A. Munro, London. „Destillation bituminöser Körper."**
Datirt 30. März 1872. P. P.

Das in verticalen Oefen aufgeschichtete bituminöse Material wird einem von oben nach abwärts ziehenden Luftstrome, der vorher durch einen mit glühenden

[1]) Diese Berichte VI, 77.

Coaks gefüllten Ofen gestrichen ist, ausgesetzt. Die resultirenden Destillationsprodukte; so wie der mit Combustionsgasen gesättigte Luftstrom passiren vom Boden der Destillationsöfen in geeignete Condensatoren. Der Process ist ein continuirlicher und soll in Bezug auf Ersparniss an Brennmaterial die verschiedenen Methoden, wo die Heizung der Destillirgefässe von aussen stattfindet, vortheilhaft übertreffen.

943. A. Beveridge, Leith, Schottland. (Für A. Jürgens, Oss, Holland) „Behandlung von Talg."

Datirt 30. März 1872.

Ochsen- oder Schaaftalg wird sorgfältig zerquetscht (zwischen mit spitzen Zähnen versehenen Walzen), den erhaltenen feinen Brei behandelt man unter Druck mit nahezu kochendem Wasser, dem etwas Pottasche ($\frac{1}{100}$ der Fettmasse) und ein Schaafsmagen zugesetzt worden, und lässt dann absetzen. Das von Schaum durch Schöpfen befreite Fett wird von den zu Boden gesunkenen Gewebestoffen abgezogen und ein zweitesmal mit Wasser unter Dampfdruck behandelt. In dieser zweiten Erhitzung wird dem Wasser etwas Schwefel- oder Salpetersäure und Pottasche, oder sonst ein Bleichmittel zugesetzt. Zuletzt unterwirft man das Produkt wiederholtem Waschen mit warmem oder kaltem Wasser.

944. D. Campbell, London. „Behandlung von Cloakenstoffen."

Datirt 30. März 1872.

Zum Niederschlagen des Ammoniaks der Cloakenwässer wendet Patentinhaber statt natürlicher Phosphate künstlich dargestellten phosphorsauren Kalk an, der in Schwefel- oder Salzsäure gelöst, den Wässern zugesetzt wird. Diesem Zusatze folgt dann der von Kalkmilch.

Der Vortheil dieses Verfahrens ist das Ausschliessen der in natürlichen Phosphaten befindlichen Thonerde- und Eisenverbindungen von den zu Düngzwecken zu verwendenden Niederschlägen der Cloakenwässer.

949. W. H. Bailey, Salford, England. „Pyrometer."

Datirt 30. März 1872.

Beschreibt mechanische Arrangements, mittelst deren die Andeutungen eines Platinpyrometers sich automatisch registriren.

954. V. Caratti und S. K. Church, London. „Heizmaterial."

Datirt 30. März 1872.

Das als billig empfohlene Heizmaterial ist Wasserstoff, und zu dessen Darstellung wird die neue Methode vorgeschlagen, Wasser mit etwa 10 pCt. Schwefel- oder Salzsäure zu versetzen und sodann Eisen oder Zink in selbes zu bringen. Es wird dieses Feuermaterial speciell für Dampfschiffe bestens empfohlen.

958. C. D. Abel, London. (Für G. Ville, Paris.) „Superphosphatfabrication."

Datirt 1. April 1872.

Irgend ein natürliches Kalkphosphat wird fein gepulvert, dann mit Salzsäure zu einem Teige geknetet und der Teig in geeigneten Maschinen gepresst. Die abgehende Flüssigkeit besteht beinahe ausschliesslich aus Chlorcalciumlösung, während die zurückgebliebene Masse beinahe vollständig in lösliches Phosphat übergeführt worden ist. Man nimmt 60 Theile Säure auf 100 Phosphat, doch ist ein Ueberschuss von Säure zu empfehlen, wenn man die vollständige Umwandlung des unlöslichen Phosphates erzielen will. In diesem Falle geht beim Auspressen etwas gelöstes Phosphat mit der Chlorcalciumlösung fort; um dieses wieder zu gewinnen, verdünnt man die Pressflüssigkeit mit dem gleichen Volum Wasser, erhitzt zum Kochen (durch Einführung von Dampf) und setzt etwas Kalkmilch zu.

962. **W. R. Lake, London. (Für E. A. D. Guichard und L. Dupont, Paris.) „Zeugdruck."**
Datirt 1. April 1872.

Seiden-, Woll-, Linnen- und Baumwollgespinste können, ohne vorhergegangene Beize direct mit Farben bedruckt werden, wenn man den mit Leinöl angeriebenen Farben eine der folgenden Compositionen zusetzt:

18 Theile Firnissöl
5 - Terpentin
1 Theil Wachs (weiss oder gelb)
1 - Harz
oder 1 - gekochtes Leinöl
1 - halbgekochtes Leinöl
0.20 Theile weisses Wachs
1.98 - Terpentin.

Der so erhaltene Farbendruck bleibt unverändert im Waschen.

965. **T. Lowe, Brampton bei Chesterfield. „Papierbrei."**
Datirt 2. April 1872. P. P.

Als Rohmaterial dient Haidekraut (Erica), das zerquetscht mit einer Aetzalkalilösung behandelt wird. Zum Bleichen wird Chlor und Urin angewendet.

967. **C. Delattre, Roubaix, Frankreich. „Appretur für Garne."**
Datirt 2. April 1872. P. P.

Statt des üblichen Thierleimes wird für obigen Zweck Dextrin, für sich allein, oder gemischt in veränderlichen Verhältnissen mit Leim, Soda, Talg, Paraffin, Glycerin u. s. w. angewendet.

969. **B. Platt, Widnes. „Reinigung von Harzen."**
Datirt 2. April 1872.

Das zu reinigende Material wird in geeigneten Blasen geschmolzen und unter einem Drucke von 25—30 Pfund auf den Quadratzoll mittelst eingeführten Dampfes von 340—370° C. destillirt. Die Destillate werden je nach ihrer Condensirbarkeit in zwei oder drei getrennten Gruppen aufgefangen.

970. **T. Don und R. A. Wright, London. „Substitut für Leder, Guttapercha u. s. w."**
Datirt 2. April 1872. P. P.

Holzfaser und ähnliches Material wird zu Brei reducirt, der Brei mit Schwefelsäure oder Aetzkali, oder Kupferammoniak behandelt, und durch Pressmaschinen in die geeigneten Formen gebracht.

971. **J. H. Johnson, London. (Für F. A. Joannon, Paris.) „Kohlensaure Liqueure."**
Datirt 3. April 1872.

Cognac, Maraschino, Curaçao, Kirschwasser, Magenbitter u. s. w. werden nach Art der Mineralwässer und Weine mit Kohlensäure gesättigt.

139. Titelübersicht der in den neuesten chemischen Journalen veröffentlichten Aufsätze (17. März—21. April.)

I. Annalen der Chemie und Pharmacie.

(Bd. 166. Heft 3.)

Hesse, O. Studien über die Alkaloide der Chinarinden.
Dale, R. S. und Schorlemmer, C. Ueber das Aurin.
Lossen, W. und Schifferdecker, P. Ueber Isuretin, eine dem Harnstoff isomere Base.
Kachler, J. Berichtigung.
Tollens, B. und Wagner, Rich. Ueber ein Parabansäurehydrat.
Baeyer, A. Ueber die Mellithsäure.
Fittig, Rud. und Ostermayer, Eug. Ueber das Phenanthren, einen neuen Kohlenwasserstoff im Steinkohlentheer.
Volhard, J. Ueber Glycolylsulfoharnstoff.

II. Journal für practische Chemie.

(1873. 1.)

Winkler, Clemens. Ueber die chemische Constitution einiger neuen Uranmineralien.
Rössler, C. Beiträge zur Kenntniss des Indiums.
Fresenius, R. Analyse des Stahlbrunnens zu Homburg vor der Höhe.
Reichard, E. Wie muss gutes Trinkwasser beschaffen sein?
Aeby, C. Ueber die Metamorphose der Knochen.
Kobell, Fr. v. Ueber den neueren Montebrasit von Descloizeaux (Hebronit).

III. Monatsberichte der Berliner Academie der Wissenschaften. (Dec. 1872) enthält keine chemische Abhandlung.

IV. Sitzungsberichte der Wiener Academie der Wissenschaften. 1872.

v. Lang. Ueber das schwefelsaure Aethylendiamin.
Maly, Ueber das Verhalten der Oxybenzoësäure und Paraoxybenzoësäure in der Blutbahn.
Priwoznik. 1) Ueber die Veränderung einer Bronce durch langes Liegen in der Erde. 2) Ein Beitrag zur Bildung von Schwefelmetallen.
Exner, A. Ueber die Unt. salpetersäure.
Handl. Ueber die Constitution der Flüssigkeiten.
Topsöe. Krystallographisch-chemische Untersuchungen.
v. Schrötter. Ueber einen Vorschlag von G. G. Stokes, die schädlichen Wirkungen der Quecksilberdämpfe ganz oder theilweise zu beseitigen, und über das Verhalten von Jod und Schwefel zu diesen Dämpfen.
Barth und Senhofer. Ueber einige Derivate der Dioxybenzoësäure.
Senhofer. Ueber Toluoldisulfosäure und einige Abkömmlinge derselben.
Barth. Ueber die Einwirkung von schmelzendem Kali auf Benzoësäure.
Kölle. Ueber Sulfoparaoxybenzoësäure.
Handl. Ueber den Zustand gesättigter und übersättigter Lösungen.
Nowak. Ueber den Nachweis giftiger Pflanzenstoffe bei forensischen Untersuchungen.
Belohoubek. Berichtigung einiger falschen Angaben über Entstehung von Chloroform.
Völker. 1) Analyse eines als Hüttenproduct erhaltenen Magneteisensteins. 2) Analyse eines neuen Minerals des Syngenits aus Kalusz.
Kottal. Analyse des Epidots aus dem Untersulzbachthale in Salzburg.
Gottlieb. Ueber Kieselsäurehydrate.

V. Polytechnisches Journal von Dingler.

(Bd. 207, 5 und 6.)

Tunner, Pet. v. Ueber die directe Darstellung des Eisens aus den Erzen.
Raoult, F. M. Ueber das Vermögen einiger Metalle, ihre eigenen Salze zu reduciren.
d'Henry, L. Ueber die Anwendung des durch die Natronsalze erzeugten monochromatischen Lichtes zur Beurtheilung der Farbenveränderungen der Lakmustinctur bei den alkalimetrischen Proben.
Jicinsky, Ferd. Ueber Anwendung der Titration zur practischen Bestimmung der Alkalinität von Säften bei der Zuckerfabrication.
Weil, Fr. Neues maassanalytisches Verfahren zur quantitativen Bestimmung des Zuckers.
Sebor's Methode der Zuckergewinnung aus Melasse.
Habedank, H. Darstellung reiner Oxalsäure.
Heuze, F. Ueber die Verwerthung der Abgangsseifenwässer.
Du Moncel. Ueber die erregenden Salze, deren sich Voison und Dronier für ihre Volta'schen Batterien mit doppelt chromsaurem Kali bedienen.
Yvon, J. Ein auf die Relief-Empfindung gegründetes Photometer.
Kellerbauer, Th. Ueber Mushet's Specialstahl.
Brigel, G. Ueber das Blei, dessen Unreinigkeiten und deren Einfluss auf die technische Verwendung des Metalles.
Meyer, J. Ueber Anwendung des Ammoniaks, um den schädlichen Einfluss des Quecksilbers auf die Gesundheit der Arbeiter zu vermeiden.
Mohr. Ueber die Phosphorsäurebestimmung nach G. Ville.
Heuze, F. Einige Notizen über die Darstellung von Gelatine.

VI. Annalen der Physik und Chemie von Poggendorff.

(Bd. 148, Febr.)

Thomsen, Jul. Thermo-chemische Untersuchungen (über die Affinität des Wasserstoffs zu den Metalloïden: Chlor, Brom, Jod, Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Kohlenstoff).

VII. Archiv der Pharmacie.

(1873. März.)

Weppen, Herrm. Darstellung, Beschreibung und Analyse Jervasaurer Salze.
Reichard, E. 1) Trennung des Uranoxydes von der Phosphorsäure. 2) Trennung der Phosphorsäure von der Molybdänsäure. 3) Oxalsäure zur Titrestellung. 4) Ueber neutralen phosphorsauren Kalk, Darstellung und Löslichkeit desselben. 5) Apparat zur Bestimmung von Gasen in Flüssigkeiten.
Köhler, Herrm. In wie weit und in welchem Sinne sind physiologische Versuche an Thieren als Unterstützungsmittel des forensischen Nachweises giftiger Alkaloïde und Glucoside zulässig?

VIII. Neues Repertorium für Pharmacie.

(1873. 3.)

Mohr, Aug. Ueber die Härtebestimmung des Trinkwassers.
Vogel, Aug. Ueber den Arsengehalt grüngefärbter Briefcouverte.
Buchner, L. A. Ueber die Essigbildung.
Batka, J. B. Ueber die Abstammung des Weihrauchs.
Brunner, Heinr. Beiträge zur Auffindung des Digitalins und Atropins.
Liborius, Paul. Beiträge zur quantitativen Eiweissbestimmung. — Leichte Gewinnungsweise von wasserfreiem, schön zinnoberroth aussehendem Kupferoxydul. — Ueber eine auffallende Eigenschaft der Schiesswolle. — Ueber das Verhalten gewisser Metalle zu einer Auflösung von Ferridcyankalium.
Salkowsky, E. Ueber die Bestimmung des Kali im Harn mit Weinsäure. — Ueber Krystallisiren der Chromsäure.

IX. Vierteljahrsschrift für practische Pharmacie.

(Bd. 22, 2.)

Gutbier. Das Schwefelbad Wemding.
Husemann, A. Neue Untersuchung der Heilquellen von Tarasp im Kanton Graubündten.
Fresenius. Chemische Untersuchung der Mineralquellen zu Bad Ems. — Chemische Zusammensetzung der Mineralwässer zu Spaa.
Behrens. Ueber Ozonwasser.
Hanburg, Dan. Ueber die calabrische Manna.
Schneider, R. Ueber das Verhalten einiger Alkaloïde gegen Zucker und Schwefelsäure.
Lefort, J. Ueber die Vertheilung des Atropins in den Blättern und der Wurzel der Belladonna.
Wayne, F. S. Ueber die Wurzel der Baumwollenstaude.
Vrij, J. E. de. Ueber die Trennung und quantitative Bestimmung der verschiedenen Cinchona-Alkaloïde.
Duclaux, E. Ueber die Bestimmung sehr kleiner Mengen Kupfer und über die Gegenwart dieses Metalls in der Cacao.
Merget. Ueber die Diffusion der Quecksilberdämpfe.
Chevalier und Pétrequin. Ueber die Zusammensetzung des Ohrenschmalzes.
Dareste, C. Ueber das thierische Stärkmehl.
Dumas. Untersuchungen über die weingeistige Gährung.

X. Comptes rendus.

(1873. 9. 10. 11. 12)

Joulin, L. Recherches sur les décompositions salines.
Troost, L. et Hautefeuille, P. Recherches sur la dissolution des gaz dans la fonte, l'acier et le fer.
Gernez, D. Nouvelles observations relatives à l'action prétendue des lames minces liquides sur les solutions sursaturées.
Houzeau, A. et Renard, A. Application de l'ozone concentré à l'étude de la la chimie organique: ozobenzine.
Phipson, T. L. Note sur l'anthracénamine.
Grimaux, E. Sur les dérivés du tetrachlorure de naphtaline (2ème note).
Würtz. Sur la densité de la vapeur du perchlorure de phosphore.
Laujorrois. Expériences relatives à la putréfaction, la désinfection et la conservation des substances organiques.
Joule, H. Sur l'assimilabilité des phosphates.
Jolly, E. et Paquelin, C. 1) Recherches sur la constitution chimiques des globules sanguins. 2) Action des acides sur les phosphates insolubles.
Froté, Ch. De la naphtaline benzylée.
Tommasi, D. Sur une combinaison de l'urée avec l'acétyle chloré.
Violette, Ch. Mémoire sur la constitution des sucres bruts de troisième jet; appréciation de la méthode commerciale d'incinération des ces produits.
Baudrimont, A. Observations sur la composition des guànos, sur les altérations qu' ils subissent et sur l'origine probable des phosphates fossiles de la région du Lot.
Meyer, J. Influence de l'ammoniaque dans les ateliers où l'on emploie le mercure.
Müntz, A. Sur la matière sucrée contenue dans les champignons.
Berthelot. 1) Sur la chaleur dégagée dans la réaction entre les hydracides et l'eau, et sur le volume moléculaire des solutions. 2) Sur la constitution des hydracides dissous et sur les réactions inverses qu'ils exercent.
Cahours, Aug. Recherches sur de nouveaux dérivés du propyle (suite).
Marchand, E. Mesure de l'action chimique produite par la lumière solaire.
Clermont, A. Recherches sur l'acide trichloracétique et les trichloracétates.

XI. Annales de Chimie et de Physique.

(1873. Avril.)

Violette, H. Note sur la fusion du platine.

Kuhlmann, Fr. Considérations sur la desaggrégation des roches. — Augmentation de volume dans la cristallisation.

Scheurer-Kestner, A. Des causes de perdition du sodium dans la préparation de la soude par le procédé Leblanc.

Moutier, J. Sur la chaleur de dissolution des sels.

Filhol, E, Recherches sur la nature du composé sulfuré qui minéralise les eaux thermales des Pyrénées, et sur les effets, que la dissolution produit sur les solutions de sulfures alcalins.

XII. Moniteur scientifique.

(1873. Avril.)

Joulie, H. Étude sur le dosage de l'acide phosphorique dans tous les produits qui intéressent l'agriculture et la physiologie (Suite).

Bischof, C. Essais analytiques et pyrométriques des graphites.

Odling. Sur l'histoire de l'ozone.

Production anormale de l'ozone.

Procédé perfectionné pour obtenir l'anthracène.

Papillon, F. Recherches expérimentales sur les modifications de la composition immédiate des os.

Morton, Henry: 1) Rapport de phosphorescence entre l'anthracène et le chrysogène. 2) Sur les rapports de phosphorescence entre certains hydrocarbures solides trouvés dans les résidus de distillation du pétrole.

De la propylamine et de la triméthylamine. Leur emploi en médecine.

XIII. Bulletin de la société chimique.

(20. Mars.)

Tommasi. Sur une combinaison de l'urée avec l'acétyle chloré.

XIV. Annales des Mines.

(VIIe Série, Tome II, 5e livr.)

Amict. Note sur l'affinage de la fonte par le procédé Danks, extraite des Rapports de la commission de l'Iron and Steel Institute.

Henry, A. 1) Mémoire sur la préparation mécanique des minerais à Przibram (Bohème). 2) Sur la composition des gaz produits dans l'appareil Bessemer pendant l'opération.

XV. Bulletin de l'Académie des sciences de Belgique.

(1873. 3.)

Henry, L. Recherches sur les dérivés éthérés des alcools et des acides polyatomiques.

XVI. Archives des sciences phys. et nat.

(Genève. 1873. Mars.)

Marignac, C. Notices chimiques et cristallographiques sur quelques sels de glucine et des métaux de la cérite.

XVII. Journal of the chemical society.

(Ser. 2 Vol. XI. März 1873.)

Charles E. Groves. On the formation of naphtaquinone by the direct oxidation of naphtalene.

Ludwig Mayer & C. R. A. Wright, Researches on the Polymerides of Morphine and their derivatives.

Edw. Nicholson. Analysis of the water of the Mahannuddy.

XVIII. Chemische Abhandlungen in medicinischen Zeitschriften.

1) Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmacologie.
(Bd. I.)

E. Ziegler. Ueber das Verhalten des Camphercymol im thierischen Organismus.
Schöpfer. Beiträge zur Kenntniss der Glycogenbildung.

2) Pflüger's Archiv der Physiologie.
Bd. VII. Heft 2 u. 3.
(Heft 1 enthält nichts Chemisches.)

Otto Nasse. Studien über die Eiweisskörper. II.
Wolfhügel. Ueber Pepsin und Fibrinverdauung ohne Pepsin.

3) Zeitschrift für Biologie.
Bd. VIII. Heft 4.

Jos. Bauer. Ueber die Zersetzungsvorgänge im Thierkörper unter dem Einfluss von Blutentziehungen.

4) Archiv für Anatomie und Physiologie von Reichert u. Dubois-Reymond.
Jahrg. 1872. Heft 3 u. 4.

Schiffer. Ueber die saccharificirenden Eigenschaften des kindlichen Speichels.

5) Journal de l'anatomie et de la physiologie.
1873. No. 1.

Mayencon et Bergeret. Moyen clinique de reconnaitre le mercure dans les excrétions etc.

XIX. Bulletin de la Societé Chimique.

No. 6 (Mars 20).

Tommasi, D. Combinaison de l'urée avec l'acétyle chloré.

Berichtigungen:

No. 4. Seite 169, Z. 15 v. o. lies: „Phenylbenzoesäure" statt: „Phenylenbenzoesäure"

No. 5. - 214, - 1 u. 2 v. u.
- 215, - 9 u. 17 v. u.
- 216, - 18 v. o.
} lies: „Rügheimer" statt: „Bügheimer."

Nächste Sitzung: Montag, 28. April.

Sitzung vom 28. April 1873.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Der Präsident eröffnet die Sitzung mit folgender Ansprache:

Seitdem wir zum letzten Male in diesem Saale versammelt waren, hat die deutsche chemische Gesellschaft einen Verlust erlitten, wie sie ihn schmerzlicher nicht hätte erleiden können. Der grosse Forscher, dessen Namen der neu gegründete Verein mit Jubel als Ersten in die Liste seiner Ehrenmitglieder einschrieb,

JUSTUS VON LIEBIG

ist nicht mehr!

Ja schmerzlich und unersetzlich ist dieser Verlust! Kein anderer Gelehrter, der jemals die Grenzen seiner Wissenschaft mehr erweitert, keiner, dessen Genius, weit über diese Grenzen hinaus, auf den grossen Gebieten des praktischen Lebens, einen segensreicheren und bleibenderen Einfluſs geübt hätte!

Seit dem Tode Alexander von Humboldt's ist im deutschen Vaterlande kein Heros der Wissenschaft in's Grab gesenkt worden, der von seinen Mitbürgern, der von den Gebildeten aller Nationen allgemeiner und aufrichtiger betrauert worden wäre als Justus von Liebig.

Und wenn die öffentliche Trauer um den berühmten Gelehrten in weitesten Kreisen eine tiefgehende ist, wie fände

ich einen Ausdruck für den Schmerz derjenigen, welche dem edlen Manne irgend wie im Leben näher gestanden haben, sei es als Glieder seiner Familie, sei es, dass sie ihn als Lehrer verehrten, oder dass sie sich seiner persönlichen Freundschaft erfreuten? In dieser Versammlung chemischer Fachgenossen denken wir Alle zumal an Liebig's Jugendfreund und langjährigen Forschungsgenossen Wöhler, den wir so glücklich sind, noch unter den Lebenden zu wissen. Liebig und Wöhler, wie lange hat uns dieses Doppelgestirn in vereintem Glanze vorgeleuchtet, und wie tief vereinsamt muss sich der Ueberlebende fühlen, nachdem der edle Gefährte geschieden ist! Möge er einigen Trost in der Liebe und Verehrung finden, welche ihm seine Freunde und Fachgenossen in reichem Maase entgegenbringen.

Mit Liebig ist einer jener grossen Männer von der Bühne abgetreten, wie ihrer ein Jahrhundert nur wenige erzeugt. Wir, seine Zeitgenossen, haben den wahren Maassstab für die welthistorische Bedeutung des Mannes noch kaum gefunden, und erst kommenden Geschlechtern wird sich die hehre Gestalt Liebig's in ihrer vollen Grösse und Majestät aus dem Schatten der Vergangenheit abheben, wie der heutigen Generation die mächtigen Bilder von Galilei, Keppler, Newton und Lavoisier aus dem Dunkel der Jahrhunderte entgegentreten.

Sie erwarten nicht, dass ich in dieser der Trauer gewidmeten Stunde es auch nur versuchte, den ganzen Reichthum dieses dem Dienste der Menschheit gewidmeten Lebens vor Ihnen zu entfalten. Wer die Laufbahn eines grossen Mannes klaren Blickes überschauen soll, dem muss das Auge nicht mehr mit Thränen gefüllt sein. Eine Schilderung dieser grossartigen, in die wissenschaftliche Entwickelung des Jahrhunderts so tief eingreifenden Thätigkeit geht überdies weit über das Können des Einzelnen hinaus, und vereinte Kräfte müssen es übernehmen, wie noch jüngst erst von Humboldt's Schaffen, so auch von der Wirksamkeit Liebig's ein treffendes Bild zu entwerfen.

Der chemische Fachgenosse begegnet dieser Wirksamkeit bahnbrechend auf allen Feldern des unbegrenzten Reiches sei-

ner Forschung, und wenn er mit Staunen die Summe der einzelnen Thatsachen überblickt, welche von Liebig festgestellt worden sind, so ist er fast geblendet von dem Licht, welches dieser eine Geist über das Gesammtgebiet der chemischen Erscheinungen verbreitet hat. Die organische Chemie, ohne die sich kein Fortschritt mehr in der Naturwissenschaft vollzieht und auf deren Boden die moderne Industrie ihre schönsten Triumphe gefeiert hat, wurzelt in den Arbeiten Liebig's; die Methode der Forschung, durch welche in verhältnissmässig kurzer Zeit dieser Theil der Chemie eine der herrlichsten Schöpfungen des menschlichen Geistes geworden ist, die Fachgenossen haben sie fertig ausgebildet aus den Händen des grossen Meisters empfangen. Aber wenn die organische Chemie das Feld ist, welches er mit Vorliebe angebaut hat, so ist doch sein Einfluss auf die Mineralchemie nicht minder folgenreich gewesen. Form und Fassung des chemischen Experimental-Unterrichts, wie er gegenwärtig in unseren Laboratorien geübt wird, ist diesem von Liebig gegeben worden, und wenn sich heute als Zier der meisten unserer Universitäten und technischen Hochschulen prachtvolle Tempel der Wissenschaft erheben, so bleibt es unvergessen, dass sie alle ihre Entstehung dem Vorbilde verdanken, welches Liebig vor einem halben Jahrhunderte zur Nachahmung aufgestellt, als er an der kleinen Universität Giessen das erste chemische Unterrichts-Laboratorium gründete, in dem er nahezu drei Jahrzehnde hindurch von einem Schülerkreis umgeben war, wie ihn kein anderer Chemiker wieder gefunden hat.

Aber unerreicht, wie die Forschungen dastehen, durch welche die chemische Wissenschaft als solche von Liebig gefördert worden ist, so bilden sie doch nur einen Theil der Arbeit, welche er für die Menschheit vollbracht hat. In alle der Chemie benachbarten Wissenschaften ist er auf seinen Eroberungszügen eingedrungen, in allen hat er unauslöschbare Spuren seiner Gegenwart zurückgelassen, aber es sind zumal die Grenzgebiete, auf denen der wissenschaftliche Erwerb den grossen Bedingungen des Lebens am schnellsten und umfangreichsten zu Gute kommt, welchen er — *illustrans commoda vitae* — seine besondere Vorliebe zugewendet hat.

Kein Zweig der chemischen Industrie, dem nicht aus den Arbeiten Liebig's, sei es direct oder indirect, unberechen-

barer Nutzen erwachsen wäre. In einigen ist das Dunkel, das sie noch umfing, durch seine Untersuchungen gelichtet worden, — so für die Industrie der Fettkörper und der Essigsäure, — andere verdanken ihm den Schlüssel ihrer eigenen Operationen, — so die Darstellung der fulminirenden Verbindungen und des Blutlaugensalzes, — andere wieder entsprangen ganz eigentlich seinen Forschungen, — so die für die Verarbeitung der Edelmetalle so wichtig gewordene Fabrikation des Cyankaliums, wie die der Silberspiegel, welche schnell die alten Quecksilberspiegel verdrängen.

Die grossen Vortheile indess, welche jeder einzelne dieser Zweige der technischen Chemie aus seiner Thätigkeit gezogen, treten völlig in den Schatten, den unsterblichen Verdiensten gegenüber, die er sich um das wichtigste Gewerbe, welches der Mensch ausübt, um die Landwirthschaft erworben hat. Hätte er kein anderes Werk geschrieben, als das im Jahre 1840 zuerst veröffentlichte Buch: „Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf die Agricultur und Physiologie", er würde für alle Zeiten als ein Wohlthäter des Menschengeschlechtes gepriesen werden. Mit diesem Buche beginnt eine neue Aera in der Geschichte des Feldbaues. Die zum Dogma verknöcherte, in Irrthum und Vorurtheil verstrickte, weil nicht auf dem sicheren Boden des Versuches ruhende, alte Lehre der Pflanzenernährung verweht, wie Spreu vor dem Winde, vor den überzeugenden Worten des gewaltigen Reformators, und an ihre Stelle tritt, auf unveränderliche Naturgesetze für alle Zeiten gegründet, der feingegliederte Bau der chemischen Theorie der Landwirthschaft, wie sie uns mit jedem Jahre klarer und klarer und endlich aller Mängel entkleidet in vollendeter Schönheit aus dem klassischen Buche: „Die Naturgesetze des Feldbaues" entgegentritt. Es ist als ob ein Schleier hinweggenommen sei von dem Auge des Landwirths, welcher zum ersten Male einen Einblick in die Natur des Düngers und die Nothwendigkeit des Stoffersatzes gewinnt. Und mit dieser Erkenntniss tritt alsbald eine neue Industrie in's Leben, wie sie grossartiger und segenbringender keine andere Zeit hat erstehen sehen, die Fabrikation der künstlichen Dünger. Sie ist im vollsten Sinne des Worts eine Schöpfung Liebig's, und in den Annalen der Landwirthschaft, dieser ältesten aller menschlichen Ge-

werbthätigkeiten, steht daher kein anderer Name mit gleichem Glanz, wie der seine, verzeichnet.

Es wäre seltsam gewesen, wenn ein Forscher, dem sich das Pflanzenleben in so wunderbarer Weise erschlossen, nicht auch die Gesetze des thierischen Lebens mit in den Kreis seiner Studien gezogen hätte. In der That sehen wir ihn denn auch schon wenige Jahre nach dem Erscheinen des epochemachenden Werkes über Agriculturchemie, mit einer Arbeit auf dem verwandten Gebiete, mit seinem Buche: „Die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie“ an die Oeffentlichkeit treten. Und von dieser Erstlingsarbeit an, welche der Forschung neue Wege bahnte, bis an den Spätabend seines Lebens hat Liebig nicht aufgehört, für die Lösung der mannichfaltigen bei dem Studium der Processe im Thierkörper sich aufdrängenden Fragen seine besten Kräfte einzusetzen.

Diesen Anstrengungen entsprechend sind auch hier die Erfolge. Ebenso wie in den Ansichten über die Ernährung der Pflanze, ist auch in der Auffassung des thierischen Ernährungs-Processes mit den Arbeiten Liebig's ein völliger Umschwung eingetreten. Seine bewunderungswürdigen Untersuchungen über die Bestandtheile des Thierkörpers und die sich aus ihnen ergebende Auffassung des Stoffwechsels führten ihn zur Unterscheidung der blutbildenden und fettbildenden Nährstoffe, der plastischen und der Respirationsmittel. Sie gaben neue Aufschlüsse über den Athmungsprocess und gestatteten die ersten klareren Einblicke in Ursprung und Wesen der thierischen Wärme. Wie diese Ergebnisse rein wissenschaftlicher Forschung sich schnell im Dienste des Lebens verwerthet haben, wem wäre es unbekannt geblieben? Wer wüsste nicht, dass unsere Hausfrauen aus Liebig's Munde zum ersten Male erfuhren, auf welche Weise der ganze Nahrungswerth des Fleisches zu gewinnen ist, oder wer hätte nicht von seiner Fleischbrühe für Kranke, oder von seinen langjährigen schliesslich vom glücklichsten Erfolge gekrönten Versuchen gehört, die für das Wohlsein des Menschen unentbehrlichen Bestandtheile des Fleisches in einem Extract zu vereinigen, dessen industrielle Gewinnung im grossartigsten Maassstabe den Fleischreichthum einer anderen Zone den minder begünstigten europäischen Nationen zugänglich gemacht hat, und

heute beide Hemisphären mit einem neuen Bande umschlingt? Wer endlich wäre des Verdienstes unkundig, welches sich Liebig um alle kommenden Generationen erworben hat, indem er auf Grund seiner Ermittelungen über die Natur der Muttermilch, ein Surrogat derselben, seine Kindernahrung zusammensetzte?

Wenn man die Summe dessen ins Auge fasst, was Liebig für das Wohlergehen des Menschen auf dem Gebiete der Industrie oder des Ackerbaues oder der Pflege der Gesundheit geleistet hat, so darf man kühn behaupten, dass kein anderer Gelehrter in seinem Dahinschreiten durch die Jahrhunderte, der Menschheit ein grösseres Vermächtniss hinterlassen hat.

Desshalb wird aber auch der Name Liebig fortleben in dem Munde der Nachwelt, für welche er diese edlen Schätze gehoben hat. Ist er doch einer der ersten, welcher, von dankbarer Mutterlippe genannt, das Ohr des Kindes berührt! Tönt er doch trostbringend wieder auch in dem Herzen des Greises, welcher, gekräftigt durch die ihm von Liebig gewürzte Nahrung, die Bürde des Alters minder drückend empfindet! Und einigen sich doch alle Lebensalter zum Lobe des Meisters, wenn ein Jeder von der Ueberzeugung durchdrungen ist, dass er, ausgerüstet von ihm, der erhöhten Anforderung des Augenblicks eine höhere Leistung entgegenzubringen vermag, der Reisende, Anstrengungen länger zu ertragen, der Soldat, den Strapatzen des Krieges besser zu trotzen, der Arbeiter, ein grösseres Maass von Arbeit zu verrichten! Wird nicht der Name Liebig auch in den Wohnstätten des Leidens gepriesen, wenn mit Hülfe der heilkräftigen Mittel, welche sein Genius gespendet, dem erschöpften Körper neue Kräfte zuströmen, oder wenn die Angst vor dem drohenden Schmerz in glücklicher Bewusstlosigkeit gelöst wird, oder wenn endlich der Schlaf, erquickend und gesundheitbringend im müden Auge sich einstellt? Alle diese Worte des Dankes aber verklingen in dem tausendstimmigen Jubelchore des Landmanns, wenn er segnend des grossen Mannes gedenkt, dessen Lehre ihn in den Stand gesetzt hat, nicht nur die Fruchtbarkeit seines Ackers zu sichern, sondern den Ertrag seiner Ernten auf der Höhe des gesteigerten Bedürfnisses zu halten!

Mit solchen Empfindungen wird die Nachwelt auf das erhabne Bild Liebig's zurückblicken. Allein für diejenigen, welche mit ihm gelebt haben, für die zumal, welche ein glücklicher Stern in seine Nähe geführt hat, flicht sich in die Bewunderung des grossen Forschers die köstliche Erinnerung an all die herrlichen Eigenschaften des edelsten Mannes, des liebevollsten Lehrers, des hingebendsten Freundes.

Es sei einem Schüler Liebig's, der viele Jahre mit ihm verkehrt hat, gestattet, auch noch des Charakters des Heimgegangenen, wenn auch nur in wenigen Worten, zu gedenken.

In seinen Beziehungen zu den Menschen von einer Gradheit, die keine Verstellung kannte, von einer unbestechlichen Wahrheitsliebe, der selbst ein unwahrer Scherz zuwider war; jedes Wort, jede Bewegung gewinnende Freundlichkeit, doch stets gepaart mit maassvoller Würde, die den Unberufenen fern hielt. Im Umgang mit vertrauten Freunden von einer einfachen Herzlichkeit, die Alle mit unwiderstehlichem Zauber erfüllte; das Gespräch in diesem Kreise stets bedeutend durch den Inhalt seiner Aeusserungen, in denen Adel der Gesinnung neben fast kindlicher Heiterkeit des Gemüthes, Bewusstsein eigener Kraft neben bereitwilliger Anerkennung fremden Verdienstes sich kundgab. Im Streit mit dem Gegner jede zweifelhafte Taktik verschmähend und nur seiner guten Sache vertrauend; durch unberechtigten Widerspruch leicht reizbar, und dann hochaufflammend und im heiligen Eifer wohl auch einmal über das Ziel hinausschiessend, aber im nächsten Augenblick schon einer besseren Ueberzeugung zugänglich und selber versöhnungsbedürftig, stets bereit, die Bitterkeit der Debatte in begütigenden Worten zu lösen. Den Schülern gegenüber, bei aller Gemessenheit des Benehmens, von einem liebevollen Wohlwollen, in dem auch der Schüchternste Ermuthigung fand, von einer selbstlosen Hingebung für die Strebsamen, welcher kein Opfer zu gross war, und von einer werkthätigen, weit über die Zeit des persönlichen Verkehrs hinausreichenden Theilnahme für alle diejenigen, welche gezeigt hatten, dass sie einer Leistung fähig seien. Was er auch nach dieser Richtung hin der Wissenschaft genützt hat, indem er nicht nur die eignen Schüler, sondern einen grossen Theil der jungen Generation der Fachgenossen thatkräftig gefördert hat, „es ist" — um die Worte

zu gebrauchen, in denen er selber von Humboldt spricht — „es ist nicht zur Kunde der Welt gekommen, allein es ist in unser Aller Herzen zu lesen."

Aber tiefer noch als die Erinnerung an das liebevolle Wohlwollen, welches er uns entgegentrug, an die Unterstützung mit Rath und That, welche unsere Arbeiten bei ihm fanden, an die fördernde Hülfe, welche — beglückend, weil unverlangt — unsere späteren Lebenswege geebnet, tiefer ist es in unsere Herzen eingegraben, dass er uns gab, was uns als das Höchste erscheint: die Liebe zur Wissenschaft. Und mir, dem es vergönnt war, die schönsten Jugendjahre in der Nähe des unvergleichlichen Mannes zu verleben, mir, der ich ihm mein Alles verdanke, und dem er ein väterlicher Freund war durch's Leben, mir sei es gestattet, die Gefühle auszusprechen, mit denen wir, seine Schüler, auf unsere Lehrzeit zurückblicken. Dankbar wie wir ihm dafür sind, dass er zuerst das Buch der Naturerscheinungen für uns aufschlug und ihre geheimnissvolle Sprache uns deutete, hoch wie uns die Kunst gilt, die er uns lehrte, die Kunst, das Ganze in seine Theile zu scheiden, und die Theile wiederum zum Ganzen zu vereinen, gross wie er uns dasteht, als Vorbild der Opferbereitschaft im Dienste der Wissenschaft, der unerschütterlichen Ausdauer im Ankämpfen gegen Schwierigkeiten, der strengsten Gewissenhaftigkeit in der Beobachtung und der rücksichtslosesten Wahrheitsliebe in der Deutung der Erscheinungen, — für höher und grösser und dankenswerther halten wir es, dass er das heilige Feuer in uns weckte, dass er die Begeisterung für die Forschung in uns anfachte, dass er uns gewöhnte, die Naturerkenntniss als die höchste Aufgabe des Menschen zu betrachten! Wohl gelten von ihm die Worte, mit denen Lucrez sein hohes Vorbild feiert:

Tu pater, es rerum inventor, tu patria nobis
Suppeditas praecepta, tuisque ex, inclute, chartis,
Floriferis ut apes in saltibus omnia libant,
Omnia nos itidem depascimur aurea dicta,
Aurea, perpetua semper dignissima vita.

Wenn ein solcher Mann aus unserer Mitte scheidet, ein Mann, in dem wir unsere schönsten Ideale verkörpert sahen,

und dessen geistiges Schaffen wir für alle Zeit mit tausend Fäden in das Leben der Nation verwebt wissen, da muss in uns Allen das Verlangen erwachen, auch das äussere Bild des Geschiedenen, wie er unter uns wandelte, in weithinleuchtender Form den kommenden Geschlechtern zu erhalten. Wer ist in dieser Versammlung, der nicht von dem Wunsche beseelt wäre, dass sich in kürzester Frist die Statue des grossen Forschers erhebe, sei's an der Stelle, wo seine Wiege stand, und der er treue Anhänglichkeit bis an's Ende seines Daseins bewahrte, sei's, wo ihm der Abend des Lebens dahinfloss und wo er die letzte Ruhestätte gefunden, sei's endlich in der lieben Universitätsstadt an den Ufern der Lahn, von der er den Ruhm des deutschen Namens in die entferntesten Welttheile getragen hat, und mit welcher die Erinnerung an seine glänzendste Thätigkeit für alle kommenden Zeiten verknüpft ist? Verwirklichen wir diesen Gedanken; vereinigen wir uns zu dem edlen Werke! Ueberlassen wir die Ehre, dem Andenken des grossen Meisters den Zoll der Dankbarkeit bezahlt zu haben, nicht einem späteren Geschlechte! Wir, die wir ihm zu Füssen gesessen, wir, die wir an seinen Lippen gehangen, die wir seine Hand in der unsrigen gehalten haben, wir seine Schüler, seine Freunde, seine Zeitgenossen, wollen ihm das Standbild errichten! An Hülfe wird es nicht fehlen, in allen Gauen unseres Vaterlandes wird ähnliches Verlangen empfunden, ja weit über die Grenzen Deutschlands hinaus, in allen Ländern des Erdballs wird man es für eine Ehre halten, sich an dem Werke zu betheiligen, und wir dürfen der frohen Hoffnung leben, dass schon nach wenigen Jahren unserem grossen Meister ein Denkmal erstehen wird, wie es reicher und schöner keinem anderen deutschen Naturforscher jemals geworden ist.

Der Präsident theilt ferner mit, dass die Gesellschaft noch einen anderen beklagenswerthen Verlust durch den am 16. April, zwei Tage vor Liebig's Scheiden, erfolgten Tod des Prof. Franz Ferdinand Schulze in Rostock erlitten habe. Er unterlässt es, irgend welche nähere Angaben über Leben und Arbeiten des Verewigten zu machen, da einer seiner dankbaren Schüler, Hr. Dr. A. Bannow, einen Nekrolog für die Berichte in Aussicht gestellt hat.

Noch sei erwähnt, dass am 20. April, dem Tage, an welchem Liebig zu Grabe getragen wurde, auch einer seiner ältesten und begeistertesten Schüler, Dr. Henry Bence Jones in London gestorben ist. Bence Jones war zwar nicht Mitglied unserer Gesellschaft, allein er ist Vielen von uns ein treuer und werkthätiger Freund gewesen, und durch seine Arbeiten auf dem Gebiete der physiologischen und pathologischen Chemie auch in grösseren Kreisen bekannt. Sein langjähriger vertrauter Freund, Hr. Prof. du Bois-Reymond, hat uns eine kleine Lebensskizze des Verewigten versprochen.

Die Versammlung erhebt sich, um das Andenken der Geschiedenen zu ehren.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung kommen zur Wahl als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

L. W. Baist, Frankfurt a./M.,
M. Barac, Wien,
F. Braun, Dr. phil., Würzburg,
R. Fellinger, Dr. phil., Elberfeld,
v. Gerichten, Dr. phil., Erlangen,
J. V. Janovsky, Prag,
J. Post, Dr. phil., Göttingen,
J. dos Santos e Silva aus Coïmbra, Bonn,
Schäfer, Dr. phil., Wiesbaden,
W. Valentin, London.

Hr. Wichelhaus legt eine Ankündigung der chemisch-physikalischen Gesellschaft zu Wien, betreffend die diesjährige Welt-Ausstellung, vor. Dieselbe lautet, wie folgt:

Weltausstellung in Wien.

Der chemisch-physikalische Verein in Wien theilt nachstehend die Adressen jener seiner Mitglieder mit, welche bereit sein werden, den, die Weltausstellung besuchenden Herren Fachgenossen der Chemie und Physik auf briefliche oder mündliche Anfragen mit Auskünften und Unterweisungen zu dienen.

Wien, April 1873.

Hlasiwetz,
d. Z. Vorstand des Vereins.

Chemie.

Bauer, Alex., Dr. u. Prof. der Chemie an der technischen Hochschule, Institutsgebäude.
Benedikt, Rudolf, Dr. u. Assistent an der technischen Hochschule, Institutsgebäude.
Böhm, Josef, Dr. u. Prof. an der Universität, III. Marokkanergasse 8.
Exner, Alex., K. K. Hauptmann, Mauer, nächst Wien, Lange Gasse 71.
Habermann, Josef, Präparator an der technischen Hochschule, Institutsgebäude.
Haswell, Alex. Elliot, Besitzer des chemisch-technischen Laboratoriums, IV. Theresianumgasse 10.
Hauser, Josef, K. K. Hauptmann, Leiter der Proben-Ausmittlungskanzlei Montoursdepôt No. 4, K. K. Arsenal, Objekt No. 5.
Hlasiwetz, Heinrich, Dr. u. Prof. an der technischen Hochschule, Institutsgebäude.
Horwáth, Emmerich, Dr., I. Kärnthnerstrasse 22.
Kachler, Josef, Assistent an der technischen Hochschule, Institutsgebäude.
Kletzinsky, Vincenz, Dr., Prof. u. Landesgerichtschemiker, IV. Waltergasse 7.
Kosch, Franz, Secretär u. Centraldirektionschemiker der K. K. Tabackfabriken, IX. Waisenhausgasse 1.
Langer, Theodor, Prof. am Francisco-Josephinum Mödling bei Wien, Hauptstrasse 88.
Ludwig, Ernst, Dr. u. Prof. an der Universität und an der Handels-Akademie, I. Akademiestrasse 12.

Moser, Ignaz, Dr., Prof. u. Leiter der landwirthschaftlichen Versuchsstation, III. linke Bahngasse 7 (Thierarznei-Institut).
Müllner, Stefan, Chemiker, VII. Spindlergasse 6.
Zagsky, Franz, Dr., Prof. u. Director der Realschule in Pumpendorf, IV. Schmalzhofgasse 18.
Rochleder, Friedr., Dr. u. Prof. an der Universität, IX. Wasagasse 9.
Schreder, Josef, Dr., II. Komödiengasse 1.
v. Sommaruga, Erwin, Dr. u. Adjunkt an der Universität und Privatdocent an der technischen Hochschule, Hoher Markt 8.
Streit, Severin, K. K. Hauptmann der Artillerie-Zeughaus-Fabrik, Arsenal, Kaserne No. 12.
Tecln, Nicolaus, Prof. an der akademischen Handels-Mittelschule, I. Akademiestrasse 12.
Weidel, Hugo, Dr. u. Assistent an der technischen Hochschule, Institutsgebäude.
Weselsky, Philipp, Dr. u. Prof. an der technischen Hochschule, Institutsgebäude.
Wiesner, Julius, Dr. u. Prof. an der Forst-Hochschule in Mariabrunn bei Wien, Institutsgebäude.

Physik.

Brezina, Aristides, Dr. u. Assistent am K. K. Hofmineralienkabinet, I. Kärnthnerstrasse 16.
Derffel, Josef, früher Docent der Mathematik und Physik an der technischen Hochschule, Hofpianist, Vollzeile 8.
Exner, Sigmund, Dr., Privatdocent und Assistent am physiologischen Institut, IX. Währingerstrasse 1.
Gchwandner, Sigismund, Dr. u. Prof. am Schottengymnasium,. I. Freiung 6.
Lang, Victor, Dr. u. Prof. an der Universität, I. Universitätsgebäude.
Loschmidt, Josef. Dr. u. Prof. an der Universität, physikalisches Institut, Erdberg, Hauptstrasse.
Martin, Anton, Bibliothekar der technischen Hochschule, IV. Karlsgasse 2.
Möller, Ignaz, Prof. am Leopoldstädter Obergymnasium, III. Sechskrügelgasse 4.
Nitzelberger, Alfred, Prof. am Schottengymnasium, I. Freiung 6.
v. Obermayer, Albert, K. K. Artillerie-Oberlieutenant, Prof. an der technischen Militär-Akademie, VII. Stiftsgasse, Akademiegebäude.
Pospisil, Johann, K. K. Artillerie-Lieutenant, Assistent an der Artillerie-Cadetten-Schule, Arsenal, Objekt No. 9.
Rollet, Emil, Dr. u. Privatdocent, I. Tuchlauben 5.
Rumler, Carl, Em. Director des Zimentirungsamts Rudolfsheim, Hauptstrasse 28.
Schulz, Theodor, Prof. am Leopoldstädter Ober-Gymnasium, III. Sechskrügelgasse 4.
Stefan, Joseph, Dr., Prof. u. Director des physikalischen Instituts der Universität, Erdberg, Hauptstrasse.
Vavrovsky, Johann, Supplent am Leopoldstädter Realgymnasium, I. Dominikanerbastei 15.
Volkmer, Ottomar, K. K. Artillerie-Hauptmann, Prof. an der Artillerie-Cadettenschule, Arsenal, Artillerie-Cadettenschule.

Chemische Technik.

Artmann, Ferdinand, K. K. Major a. D., VIII. Alserstrasse.
Bengough, John jun., ingenieur der Imp. Cont.-Gas-Association Ober-Döbling, Hirschengasse 1.
Dworzock, Hugo, Assistent an der Hochschule für Bodenkultur, VIII. Landongasse, Institutsgebäude.
Eckstein, Albert, Fabriksbesitzer, V. Siebenbrunngasse 15.
Eschka, Adalbert, Probirer des K. K. General-Probir-Amts, III. Heumarkt 1.
v. Gohren, Carl Theodor, Dr., Prof. u. Director des Francisco-Josephinum Mödling bei Wien.
v. Hauer, Carl, K. K. Bergrath und Chemiker der geologischen Reichsanstalt, III. Rasumofsky-Gasse 3.

Hinterberger, Friedrich, Dr. u. Prof. an der Ober Realschule am Schottenfeld, Privatdocent an der technischen Hochschule, VII. Westbahnstrasse 14.
v. Hochstetter, Carl, Fabriksbesitzer, III. Schwalbengasse 1.
Löwe, Alex., K. K. Regierungsrath, IX. Wasagasse 21.
Mach, Eduard, Adjunkt an der önologischen Versuchs-Station in Klosterneuburg bei Wien.
Mayer, August, Dr. u. Fabriksbesitzer, I. Wipplingerstrasse 29.
Moller, Josef, Chemiker, I. Wipplingerstrasse 29.
Patera, Adolf, K. K. Bergrath und Reichshüttenchemiker, III. Rasumofskygasse 3.
Pazzani, Julius, Ingenieur der Imp. Cont.-Gas-Association, X. Sonnenwendgasse.
Placek, Vladimir, Mag. pharm. und technischer Chemiker, Atzgersdorf 289. Fabrik von Dr. Würth & Comp.
Pohl, Josef, Prof. an der technischen Hochschule, Institutsgebäude.
Prziwoznik, Eduard, Dr. u. Hauptmünzamts-Chemiker, III. Heumarkt 1.
Sarg, Carl, Ingenieur u. Fabriksbesitzer, I. Neuer Markt 2.
Schapringer, Sigmund, Inspektor der Paraffin- und Mineralölfabriken von Hochstetter & Comp., I. Bauernmarkt 2.
Schönhaber, Ritter v. Wengeroth, Heinrich, Gruppenvorstand im K. K. Militärgeographischen Institut, VIII. Rathhausgasse 7.
Schrötter, Ritter v. Kristelli, Anton, Dr., K. K. Ministerialrath u. Director des K. K. Hauptmünzamts, III. Heumarkt 1.
Seybel, Emil, Fabriks- u. Bergwerksbesitzer, IV. Kesselgasse 5.
Seybel, Paul, Chemiker, Kiesing bei Wien.
Stingel, Johann, Präparator an der technischen Hochschule, Institutsgebäude.
Strommer, Michael, K. K. Artillerie-Hauptmann, Vorstand des chemischen Laboratoriums im Arsenale, Rasener No. 9.
Wieser, Heinrich, Assistent an der technischen Hochschule, Institutsgebäude.
Wolfbauer, J. F., Adjunkt an der landwirthschaftlichen Versuchsstation, VII. Mariahilferstrasse 66.

Pharmacie.

Altenburg, Felician, Apotheker, V. Margarethenstrasse 75.
Friedrich, Adolf, Dr. u. Apotheker, Fünfhaus, Schönbrunnerstrasse 26.
Fuchs, Josef, K. Rath, III. Hauptstrasse 67.
Godeffroy, Richard, Dr. u. Vorstand des chemischen Laboratoriums des allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereins, IX. Spitalgasse 31.
Klinger, Franz, Redacteur der Zeitschrift des allgemeinen österreich. Apotheker-Vereins, IX. Spitalgasse 31.
Kwisda, Ferdinand, Apotheker, III. Petrusgasse 13.
Menzel, Carl, Apotheker, Neulerchenfeld, Hauptstrasse 4.
Raab, Wilhelm, Apotheker, I. Lugeck 1.
Schacherl, Anton, Apotheker, I. Kreuzerstrasse 8.
Schiffner, Rudolf, Dr. u. Director des allgemeinen österreichischen Apotheker-Vereins, II. Praterstrasse 40.
Schlotter, Theodor, Dr. u. Apotheker, IV. Hauptstrasse 60.
Sedlitzky, Wenzel jun., Dr. u. Apotheker, Fünfhaus, Hauptstrasse 16.
Sedlitzky, W. H. sen., Dr. u. Apotheker, VII. Westbahnstrasse 19.
Seipel, Richard, Apotheker, III. Hauptstrasse 60.
v. Waldheim, Anton, Apotheker, I. Himmelpfortgasse 17.
v. Würth, Ignaz, Dr. u. Fabriksbesitzer, VII. Ullrichsplatz 4.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

1) Remelé: 1) Ueber die verschiedenen Zustände der Kieselsäure und deren Bildungsweise in der Natur. 2) Uebersicht der Hauptgesteinarten des Königl. Preuss. Staatsgebietes. (Vom Verfasser.)

2) Gorup-Besanez: Lehrbuch der organischen Chemie. 4. Aufl. (Vom Verfasser.)
3) Jacobsen: Chemisch-technisches Repertorium. 1872. Erstes Halbjahr und Generalregister zu Jahrgang VI—X. (Vom Verleger.)
4) Gustavus Hinrichs: 1) *The school Laboratory of physical science.* 2) *The method of quantitative induction in physical science.* (Vom Verfasser.)
5) Tommasi: *Sur une combinaison de l'urée avec l'acétyle chlorée.* (Separatabdruck vom Verfasser.)
6) *The American Chemist.* 1873. 1. Mit der Bitte um Austausch.

Mittheilungen.

140. A. P. Flesch: Ueber einige Schwefelderivate des Cymols[1]).

(Aus dem chem. Institut der Universität Bonn, mitgetheilt von Aug. Kekulé; eingegangen am 5. April.)

Im chemischen Institut der hiesigen Universität sind wiederholt nach der von Dr. Pott aufgefundenen Methode grössere Mengen von Cymol durch Destillation von Kampher mit Schwefelphosphor dargestellt worden. Bei dieser Darstellung werden ausser Cymol und anderen Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe auch phenolartige Körper erzeugt, die in Alkalien löslich sind und durch Säuren aus diesen Lösungen wieder gefällt werden. Derartiger Nebenprodukte hatte sich eine nicht unbeträchtliche Menge angehäuft und Herr Dr. Marquart sen., in dessen Fabrik mehrfach nach dieser Methode Cymol bereitet worden war, hatte weitere Mengen solcher Nebenprodukte bereitwilligst zur Verfügung gestellt.

Um zunächst die den phenolartigen, also in alkalischen Flüssigkeiten löslichen und mit Alkali verbindbaren Substanzen beigemengten Kohlenwasserstoffe, von welchen eine nicht unbeträchtliche Menge in die alkalische Lösung mit übergeht, zu entfernen, wurde das Rohmaterial in starker Kalilauge gelöst und die alkalische Flüssigkeit mit Wasserdampf destillirt. Die Kohlenwasserstoffe gehen dann mit den Wasserdämpfen über. Bei anderen Operationen wurden der alkalischen Lösung die Kohlenwasserstoffe durch Schütteln mit Aether entzogen. Die phenolartige Substanz wurde dann aus der alkalischen Lösung

---

[1]) Doctor-Dissert. d. d. 6. Aug. 1872 und Sitzungsber. der Niederrhein. Ges. f. Natur- und Heilkunde: 9. März und 20. Juli 1872.

durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden und der Destillation unterworfen.

Schon bei der ersten Destillation zeigte sich ein annähernd constanter Siedepunkt und es war direkt ersichtlich, dass bei der Einwirkung von Schwefelphosphor auf Kampher nur Eine phenolartige Substanz gebildet worden war. Anfangs wurde dieser Körper für ein wahres Phenol, also für eine sauerstoffhaltige Verbindung angesehen, es zeigte sich indessen bald, dass er Schwefel enthält. Die weitere Untersuchung ergab, dass die Substanz nach der Formel: $C^{10}H^{14}S$ zusammengesetzt ist, dass sie also Kohlenstoff und Wasserstoff in denselben Verhältnissen enthält wie das Cymol und dass sie, wenigstens der empirischen Formel nach, auch zu dem Kampher in sehr einfacher Beziehung steht:

$C_{10}H_{14}$..... Cymol.
$C_{10}H_{16}O$..... Kampher.
$C_{10}H_{14}S$..... neue Körper.

Schon aus dem Umstand, dass die schwefelhaltige Verbindung neben Cymol gebildet wird, kann geschlossen werden, dass sie sich von diesem ableitet, dass sie also, wie dieses, ein Propyl- und Methylenthaltender Abkömmling des Benzols ist. Das Verhalten des Körpers beweist, dass er den Schwefelwasserstoffrest SH enthält, und es erscheint deshalb am wahrscheinlichsten, dass er die dem Thiophenol entsprechende und homologe Verbindung der Cymolreihe ist:

$C_6H_5.SH$	$C_6H_4\begin{cases}C_3H_7\\C\ H_3\end{cases}$	$C_6H_3\begin{cases}C_3H_7\\C\ H_3\\S\ H\end{cases}$
Thiophenol.	Cymol.	Thiocymol.

Das Thiocymol oder Cymolsulfhydrat: $C^{10}H^{13}.SH$ ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die sich mit Alkohol in allen Verhältnissen mischt. Es siedet bei 235—236° und zeigt bei 17.5 das spec. Gew. 0.9975. Es besitzt einen eigenthümlichen, aromatischen Geruch, welcher etwas an Cymol erinnert, aber keine Aehnlichkeit mit den unangenehmen Gerüchen zeigt, durch welche die meisten organischen Schwefelverbindungen charakterisirt sind. Wie die homologen, von dem Benzol, dem Toluol und dem Xylol sich herleitenden Sulfhydrate, so erzeugt auch das Cymolsulfhydrat mit einigen Metallen wohlcharakterisirte und zum Theil sehr schöne Verbindungen. Kocht man eine alkoholische Lösung von Thiocymol mit Quecksilberoxyd, und filtrirt heiss ab, so scheiden sich beim Erkalten lange, seideglänzende Nadeln der Verbindung $(C_{10}H_{13}.S)_2Hg$ aus. Dieselbe Verbindung wird als krystallinischer, weisser Niederschlag erhalten, wenn man zu der alkoholischen Lösung des Thiocymols eine verhältnissmässig geringe Menge einer Quecksilberchloridlösung fügt. Giesst man umgekehrt in überschüssiges Quecksilberchlorid eine alko-

holische Lösung von Thiocymol, so entsteht die weit leichter lösliche und weniger gut krystallisirende chlorhaltige Verbindung $C_{10}H_{13}.S.HgCl$. Die Silberverbindung $C_{10}H_{13}.S.Ag$ entsteht als gelber, fein krystallinischer, auch in heissem Alkohol sehr wenig lösslicher Niederschlag durch Zusatz von Silbernitrat zu einer im Ueberschuss angewandten alkoholischen Lösung von Thiocymol. Wird umgekehrt einer Lösung von Silbernitrat eine ungenügende Menge von Thiocymol in alkoholischer Lösung zugefügt, so entsteht ein weisser Niederschlag der Verbindung $C_{10}H_{13}SAg, AgNO_3$, die aus heissem Alkohol in dünnen, glänzenden Blättchen krystallisirt.

Durch oxydirende Agentien wird das Cymolsulfhydrat zunächst in Cymolbisufit $(C_{10}H_{13})_2S_2$ umgewandelt. Diese Oxydation wird, namentlich bei Anwesenheit von Ammoniak, schon durch den Sauerstoff der Luft hervorgebracht; sie kann auch durch Chlor, Brom oder Jod, durch Eisenchlorid etc. bewirkt werden. Am leichtesten gewinnt man dieses Bisulfid, indem man der alkalischen Lösung des Sulfhydrats Jod zufügt; es scheidet sich dann direct als schweres Oel aus. Das Cymolbisulfid ist ein gelbliches Oel, welches sich bei der Destillation theilweise zersetzt. Es konnte selbst durch starkes Abkühlen nicht in fester Form erhalten werden.

Wird die oben beschriebene Quecksilberverbindung des Cymolsulfhydrats der trocknen Destillation unterworfen, so scheidet sich metallisches Quecksilber und Quecksilbersulfid aus, und es destillirt ein gelbliches Oel über, welches ein Gemenge von Cymolsulfid und Cymolbisulfid zu sein scheint.

Die Darstellung einer dem Toluolbisulfoxyd entsprechenden Verbindung, die durch weitere Oxydation des Bisulfids hätte gebildet werden können, gelang bis jetzt nicht. Auch die Cymolsulfosäure hat bei einer solchen Oxydation nicht erhalten werden können. Durch Behandeln des Cymolsulfhydrats oder auch des Cymolbisulfids mit Salpetersäure wird zwar eine Sulfosäure gebildet, aber dieselbe enthält zwei Kohlenstoffatome weniger als das angewandte Thiocymol. Bei ihrer Bildung ist nicht nur der Schwefelwasserstoffrest SH in die saure Gruppe SO_3H umgewandelt worden, es hat vielmehr gleichzeitig Oxydation des im Cymol enthaltenen Propyls stattgefunden. Indem dieses in Carbonyl umgewandelt wurde, ist aus dem Cymolsulfhydrat eine Sulfotoluylsäure entstanden:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\C_3H_7\\SH\end{cases} \qquad C_6H_3\begin{cases}CH_3\\CO_2H\\SO_3H\end{cases}$$

Cymolsulfhydrat. Sulfotoluylsäure.

Zur Darstellung dieser Sulfotoluylsäure wurde das Thiocymol in kleinen Mengen auf dem Wasserbad mit allmählich zugefügter Salpetersäure behandelt, das Produkt dann zur Trockne eingedampft

und mit Wasser aufgenommen. Die Natur der dabei ungelöst bleibenden harzartigen Nebenprodukte konnte bis jetzt nicht entziffert werden. Aus der wässrigen Lösung der Säure wurde zunächst das Bleisalz dargestellt und dieses mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Die Sulfotoluylsäure selbst krystallisirt aus concentrirten wässrigen Lösungen in langen, dünnen Prismen, welche Krystallwasser enthalten. Ein Kalisalz von der Formel $C_6H_3.CH_3CO_2.H.SO_3K + 3H_2O$ krystallisirt aus der mit Kali unvollständig neutralisirten Lösung der Säure sowohl beim Verdunsten als beim Erkalten der hinlänglich concentrirten Lösung in farblosen, wohlausgebildeten Prismen. Das Bleisalz $C_6H_3.(CH_3)\left\{\begin{matrix}CO_2\\SO_3\end{matrix}\right\}Pb + 3H_2O$ scheidet sich direct als körniges Pulver aus, wenn man der warmen wässrigen Lösung der Säure Bleicarbonat zufügt; durch Abdampfen der Lösung können weitere Mengen desselben Bleisalzes in Form körniger Krusten erhalten werden.

Wird diese Sulfotoluylsäure mit Kalihydrat geschmolzen, so werden zwei Oxysäuren gebildet, die indessen nur sehr schwer von einander getrennt werden konnten. Krystallisation aus Wasser führte zu sehr wenig befriedigenden Resultaten, obgleich die Löslichkeit beider Säuren wesentlich verschieden ist. Bessere Resultate wurden durch Sublimation erzielt. Bei gelindem Erhitzen sublimirte nur die in Wasser löslichere Säure in Form verhältnissmässig grosser Nadeln. Sowohl die sublimirte als die aus Wasser nochmals umkrystallisirte Säure schmolz bei 202—203°. Die Analyse der reinen Säure stimmt genau mit der Formel: $C_8H_8O_3$ überein, und auch eine Calciumbestimmung des aus der reinen Säure dargestellten Kalksalzes steht mit dieser Formel in Uebereinstimmung. Die Säure ist demnach Oxytoluylsäure: $C_6H_3.CH_3.OH.CO_2H$, aber sie scheint von den drei bekannten Säuren derselben Zusammensetzung verschieden zu sein und unterscheidet sich von diesen u. a. dadurch, dass sie mit Eisenchlorid keine violette Färbung erzeugt. Die Bildung der Oxytoluylsäure kann nicht Wunder nehmen; denn diese Säure ist das normale Product der Einwirkung von schmelzendem Kali auf Sulfotoluylsäure:

$$C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\\SO_3H\end{matrix}\right. \qquad C_6H_3\left\{\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\\OH\end{matrix}\right.$$

Sulfotoluylsäure. Oxytoluylsäure.

Die neben der Oxytoluylsäure entstehende, in Wasser weit weniger lösliche Säure ist sehr schwer zu reinigen; es haftet ihr ungemein hartnäckig noch Oxytoluylsäure an. Verschiedene Analysen einer solchen Säure, die durch wiederholtes Ausfällen einer heissen, alkalischen Lösung mit Salzsäure gereinigt worden war, geben Resultate, welche näher mit der Formel der Dioxybenzoesäure; $C_7H_6O_4$, als

mit der der Oxyterephtalsäure: $C_8 H_6 O_5$ übereinstimmen. Die Bildung einer solchen Dioxybenzoesäure hat indessen sehr wenig Wahrscheinlichkeit; weit eher hätte die Bildung von Oxyterephtalsäure erwartet werden dürfen.

$C_6 H_3 \begin{cases} CH_3 \\ CO_2 H \\ SO_3 H \end{cases}$	$C_6 H_3 \begin{cases} OH \\ CO_2 H \\ OH \end{cases}$	$C_6 H_3 \begin{cases} CO_2 H \\ CO_2 H \\ OH \end{cases}$
Sulfotoluylsäure.	Dioxybenzoesäure.	Oxyterephtalsäure.

In der That konnte durch Sublimation die Unreinheit der in der oben angegebenen Weise gereinigten Säure leicht nachgewiesen werden und andrerseits zeigte das aus dieser Säure dargestellte Kalksalz 18.43 pCt. Calcium, während das neutrale Kalksalz der Dioxybenzoesäure 11. pCt., das der Oxyterephtalsäure dagegen 18.18 pCt. Calcium erfordert. Darnach erscheint es wahrscheinlich, dass diese unlöslichere Säure wirklich Oxyterephtalsäure ist, deren Bildung aus Sulfotoluylsäure, resp. aus Oxytoluylsäure sich überdies mit Leichtigkeit erklärt.

---

141. Fr. Rüdorff: Ueber die Löslichkeit von Salzgemischen.

(Eingegangen am 8. April, vorgetr. vom Verfasser.)

Obwohl wir von den meisten Salzen die Löslichkeit in Wasser bei einer bestimmten Temperatur, bei sehr vielen sogar bei verschiedenen Temperaturen kennen, sind unsere Kenntnisse über die Löslichkeit von Salzgemengen noch sehr mangelhaft. Ausser vereinzelten Angaben, dass sich ein Salz in der Lösung eines andern mehr oder minder leicht als in reinem Wasser löse, besitzen wir über diesen Gegenstand fast nur Versuche von H. Kopp[1]), C. J. B. Karsten[2]), G. J. Mulder[3]) und neuerdings von C. v. Hauer[4]). Alle Versuche vorgenannter und noch einiger anderer Chemiker erstrecken sich nur auf eine geringe Anzahl von Salzgemischen und sind bei diesen Versuchen mehrere wichtige Erscheinungen nicht beobachtet, weshalb auch die Angaben über die Löslichkeit ein- und desselben Salzgemisches so wenig mit einander übereinstimmen.

Es scheint mir am zweckmässigsten, die hierher gehörigen Salzgemische in 2 Gruppen zu theilen:

---

[1]) Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 34. S. 260 (1840).

[2]) Schriften der Berliner Acad. 1841 und Philosophie der Chemie. Berlin 1843. S. 76.

[3]) Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gehonden water door G. J. Mulder Rotterdam 1864.

[4]) Journ. f. pract. Chem. Bd. 93, S. 137. und Bd. 103, S. 114.

I. Salzgemische, bei denen eine chemische Umsetzung nicht eintreten kann, also Salze mit gleichen Basen oder gleichen Säuren.
II. Salzgemische, bei welchen eine chemische Umsetzung eintreten kann, also Salze mit 2 Basen und 2 Säuren.

Von einem Salzgemisch stellt man sich eine bei einer bestimmten Temperatur gesättigte Lösung her, entweder indem man das Gemisch mit einer zur Lösung bei weitem nicht zureichenden Menge Wasser unter häufigem Schütteln längere Zeit in Berührung lässt, oder indem man solche Mengen des Gemisches mit Wasser erwärmt, dass von beiden Salzen ein Theil ungelöst bleibt und dann die Lösung auf die bestimmte Temperatur erkalten lässt. Ich habe der letzten Methode den Vorzug gegeben, da sie rascher und unter Beachtung gewisser Vorsichtsmassregeln sicherer eine bei der betreffenden Temperatur gesättigte Lösung liefert. Ueberschüssige Mengen der beiden fein gepulverten Salze wurden mit Wasser längere Zeit erwärmt, und dann die bei höherer Temperatur fast gesättigte Lösung durch 18-stündiges Stehenlassen auf die Temperatur des nach Norden gelegenen Zimmers abgekühlt. Am Morgen, wenn die Zimmertemperatur ein Minimum zeigte und die Temperatur der Lösungen mit der des Zimmers völlig übereinstimmte, wurde die Lösung von dem ausgeschiedenen Salz abfiltrirt und die zur Analyse nöthige Menge Lösung sogleich abgewogen. Um eine möglicher Weise eingetretene Uebersättigung der Lösung zu vermeiden, wurde zu derselben ein Körnchen der angewandten, so wie der durch Umsetzung möglicher Weise entstandenen Salze gefügt und umgeschüttelt, eine Ausscheidung von Salz fand nie statt.

Von demselben Salzgemisch wurden stets 3 Lösungen hergestellt und zwar in der Weise, dass ich etwa 50 CC. Wasser mit einem Ueberschuss der beiden Salze erwärmte, die Lösung durch Eintauchen in kaltes Wasser bis einige Grade über die Zimmertemperatur abkühlte, dann je 15 CC. der Lösung mit 3 Grm. des einen und 3 Grm. des andern Salzes erwärmte und dann die 3 Lösungen der völligen Abkühlung überliess.

Die Versuche mit Salzen derselben Base oder derselben Säure, bei welchen also eine chemische Umsetzung nicht eintreten kann, ergaben, dass von einigen Salzgemischen sich gesättigte Lösungen erhalten lassen, wenn man nur einen Ueberschuss beider Salze in Anwendung bringt, dass es aber bei andern Salzen auf die Zusammensetzung der schliesslich resultirenden Lösung von Einfluss ist, in welchem gegenseitigen Verhältniss man die im Ueberschuss vorhandenen Salze dem Wasser darbietet. Eine verhältnissmässig grössere Menge des einen sowie des andern Salzes bringt eine andere Zusammensetzung der Lösung zu Stande, so dass eine gegenseitige Verdrängung der Salze stattfindet. Selbstverständlich lässt sich von solchen Salz-

gemischen die Zusammensetzung ihrer gesättigten Lösung nicht angeben, da eine solche nicht existirt.

Aus den von mir angestellten Versuchen theile ich folgende Resultate mit:

1) Chlorammonium und salpetersaures Ammonium.

Lösung I. 110 Grm. NH_4NO_3 und 30 Grm. NH_4Cl wurden in 50 C.C. Wasser unter Erwärmen gelöst.

Lösung II. In 15 CC. der fast erkalteten Lösung I wurden 3 Grm. NH_4Cl unter Erwärmen gelöst.

Lösung III. In 15 CC. der Lösung I 3 Grm. NH_4NO_3 gelöst.

Alle 3 Lösungen wurden auf 19°.5 C. erkalten gelassen. In 10 Grm. der Lösungen wurde gefunden:

I.	0.962	Grm.	NH_4Cl	und	5.738 Grm.	NH_4NO_3
II.	0.964	-	-	-	5.738 -	-
III.	0.965	-	-	-	5.737 -	-

Die 3 Lösungen sind identisch und sind mithin bei 19°.5 C. in 100 Grm. Wasser gelöst:

29.1 Grm. NH_4Cl und 173.8 Grm. NH_4NO_3

Nach Mulder lösen sich bei 19°.5 von den einzelnen Salzen in 100 Grm. Wasser:

37.0 Grm. NH_4Cl und 183.0 Grm. NH_4NO_3

Die Löslichkeit des NH_4Cl ist also erheblich vermindert. Sättigt man Lösungen des NH_4NO_3 von verschiedenem Salzgehalt mit NH_4Cl, so nimmt die Löslichkeit des letzteren ab in dem Masse wie der Gehalt an NH_4NO_3 wächst.

Wie die Gemische von Salmiak und Ammoniaksalpeter verhalten sich die Mischungen folgender Salze und sind von denselben in 100 Grm. Wasser gelöst:

2)	133.2	Grm.	KJ	und	10.4	Grm.	KCl	bei 21°.5 C.
3)	38.0	-	NH_4Cl	-	35.3	-	KCl	- 22°.0
4)	29.9	-	NaCl	-	17.7	-	KCl	- 18°.8
5)	23.9	-	NaCl	-	22.9	-	NH_4Cl	- 18°.7
6)	77.1	-	$NaNO_3$	-	162.9	-	NH_4NO_3	- 16°.0
7)	35.2	-	KCl	-	19.1	-	KNO_3	- 20°.0
8)	24.6	-	NaCl	-	56.8	-	$NaNO_3$	- 20°.0
9)	26.8	-	NH_4Cl	-	46.5	-	$(NH_4)_2SO_4$	- 21°.5
10)	67.1	-	KNO_3	-	119.6	-	PbN_2O_6	- 21°.2
11)	20.7	-	$CuSO_4$	-	15.9	-	Na_2SO_4	- 15°.0
12)	72.6	-	$CuCl_2$	-	16.0	-	NaCl	- 15°.0

In 100 Grm. Wasser fand ich bei 16°.1 76.2 Grm. $CuCl_2$ oder 121.4 Grm. des krystallischen Salzes $CuCl_2 + 2H_2O$ gelöst.

Von andern Salzgemischen lassen sich solche gesättigte Lösungen, auf welche der eine sowie der andere Bestandtheil ohne Einfluss ist,

nicht herstellen. Die folgenden Lösungen sind ganz in derselben Weise bereitet wie die vorherigen.

Lösung I. 30 Grm. K_2SO_4 und 80 Grm. $(NH_4)_2SO_4$ in 100 CC. Wasser gelöst.

II.	15 CC.	der	Lösung	I und	2 Grm	K_2SO_4	
III.	15	-	-	-	- 3	-	
IV.	15	-	-	-	- 4	-	
V.	15	-	-	-	- 2	-	$(NH_4)_2SO_4$
VI.	15	-	-	-	- 4	-	-
VII.	15	-	-	-	- 5	-	-

In 10 Grm. der auf 19°.1 abgekühlten 7 Lösungen fand ich:

I.	0.339	Grm.	K_2SO_4	und 3.797	Am_2SO_4	= 4.136	Salz
II.	0.440	-	-	- - 3.522	-	= 3.962	-
III.	0.476	-	-	- 3.361	-	= 3.837	-
IV.	0.494	-	-	- 3.326	-	= 3.820	-
V.	0.263	-	-	- 3.888	-	= 4.151	-
VI.	0.205	-	-	- 4.080	-	= 4.285	-
VII.	0.177	-	-	- 4.115	-	= 4.292	-

Es geht aus diesen Zahlen hervor, dass das eine Salz das andere aus der Lösung verdrängt. Schon v. Hauer hat darauf aufmerksam gemacht, dass von 2 isomorphen Salzen das leichter löslichere das schwerer lösliche aus der Auflösung verdrängt. Indessen zeigen obige Zahlen eine gegenseitige Verdrängung. Ein ähnliches Verhalten zeigen KNO_3 und NH_4NO_3, BaN_2O_6 und PbN_2O_6, BaN_2O_6 und SrN_2O_6, $CuSO_4$ und $FeSO_4$, $MgSO_4$ und $ZnSO_4$ und andere.

Indessen ist dieses gegenseitige Verdrängen der Salze aus den Auflösungen ihrer Gemenge nicht auf isomorphe Salze, wie die obigen, beschränkt. Interessant ist das Verhalten der einzelnen Bestandtheile gegen die gesättigte Lösung von Doppelsalzen wie aus folgendem Beispiel hervorgeht.

Lösung I. Gesättigte Lösung des Doppelsalzes Am_2SO_4, $CuSO_4$

II.	15 CC.	der	Lösung	I und	3 Grm.	Am_2SO_4	
III.	15	-	-	-	- 3	-	$CuSO_4 + 5H_2O$

Die auf 16°.0 abgekühlten Lösungen enthielten in 10 Grm.:

I.	0.855	Grm.	$CuSO_4$	und	0.712	Grm.	Am_2SO_4
II.	0.177	-	-	-	1.816	-	-
III.	1.585	-	-	-	0.565	-	-

Aus den Lösungen II und III hatte sich neben dem Doppelsalz eine erhebliche Menge des zugesetzten Salzes ausgeschieden. Aus der Lösung I berechnet sich, dass bei 16° in 100 Grm. Wasser 27.3 Grm. des krystallinischen Doppelsalzes Am_2SO_4, $CuSO_4 + 6H_2O$ enthalten sind. Löst man in etwa 15 CC. der Lösung II unter Erwär-

men noch 4 Grm. Am_2SO_4, so zeigt die Flüssigkeit nach dem Erkalten, schon durch die Farbe, dass sie nur eine Spur des Kupfersalzes enthält.

Ebenso wie die Lösungen von obigem Doppelsalz verhalten sich die Lösungen von K_2SO_4, $CuSO_4$ und $2AmCl$, $CuCl_2$, es findet auch bei ihnen eine Verdrängung des einen Bestandtheils durch den andern oder wohl vielmehr des Doppelsalzes durch jeden der Bestandtheile Statt. Auffallend ist, dass bei Lösungen von $CuSO_4$ und Na_2SO_4 eine solche Verdrängung nicht eintritt.

Ich kann schliesslich nicht unerwähnt lassen, dass wenn die Salze, welche man im Ueberschuss dem Wasser darbietet, unter sich in einem verschiedenen Verhältniss stehen, man dadurch Lösungen erhält, welche ebenso erhebliche Abweichungen in ihrer Zusammensetzung zeigen, wie die oben mitgetheilten. So z. B. enthielten 100 Grm. einer Lösung, welche durch Erwärmen von 30 Grm. K_2SO_4 und 80 Grm. Am_2SO_4 mit 100 CC. Wasser und Abkühlen auf 19° erhalten war, 3.39 Grm. K_2SO_4 und 37.9 Grm. Am_2SO_4, während eine Lösung von 30 Grm. K_2SO_4 und 70 Grm. Am_2SO_4 in 100 CC. Wasser nach Abkühlung auf 19° 4.25 Grm. K_2SO_4 und 35.9 Grm. Am_2SO_4 enthielt.

---

142. J. D. Boeke: Einwirkung von Ozon auf Pyrogallol.

(Eingegangen am 8. April.)

Bekanntlich verschwindet die von Ozon so wie von Sauerstoff anfangs in einer alkoholischen Lösung von Pyrogallol hervorgebrachte dunkle Färbung durch längere Einwirkung des Ersteren allmählig, und geht zuletzt in rothgelb bis gelb über. Hierbei wird ausser Kohlensäure und flüchtigen Fettsäuren eine neue, krystallisirbare Säure gebildet, über welche hier berichtet wird.

10 Gramm krystallisirtes, rein weisses Pyrogallol wurden mit 13,33 Gramm (1 Mol. des Ersteren auf 3 Mol. des Letzteren) Kalihydrat, beides in Wasser gelöst, vermischt und in kleinen Portionen einem langsamen Strome ozonhaltigen Sauerstoffs ausgesetzt. Das Ozon wurde mittelst einer Siemens'schen Röhre bereitet.

Die vollständige Oxydation der gesammten Flüssigkeit nahm eine ausserordentlich lange Zeit in Anspruch, denn für jene kleine Menge Pyrogallol war ein mehrere Wochen fortgesetztes Durchleiten des Gases erforderlich.

Die rothgelbe Flüssigkeit, welche einen Geruch nach flüchtigen Fettsäuren zeigte, war noch stark alkalisch. Bei der Sättigung mit Essigsäure von bekanntem Gehalt, wobei ziemlich viel Kohlensäure ent-

wich, zeigte es sich, dass gerade $\frac{2}{3}$ des angewandten Kalihydrats von der durch Ozon gebildeten Säure gesättigt worden waren.

Die neutralisirte, und absichtlich schwach angesäuerte Flüssigkeit wurde mit der berechneten Quantität gelösten Bleiacetats versetzt, und das unlösliche Bleisalz mittelst Schwefelwasserstoff zersetzt.

Das entstandene Schwefelblei lieferte mit Alkohol gekocht ölige Tropfen, die den Geruch und die Eigenschaften einer flüchtigen Fettsäure besassen; doch war ihre Menge zu gering für eine Analyse.

Die aus dem Bleisalze abgeschiedene Säure wurde mit Barythydrat versetzt, aber nicht bis zur vollständigen Sättigung. Hierbei wurde ein gelatinöses, amorphes, graugelbes Baryumsalz abgeschieden, und das noch schwach saure Filtrat dieses Niederschlages enthielt ein gelöstes Baryumsalz, das sich schon bei Erwärmung der Lösung theilweise abschied. Aus dem Rest der Lösung wurde mittelst der berechneten Menge Schwefelsäure die Säure selbst abgeschieden und dieselbe zuerst auf dem Wasserbade, darauf über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume getrocknet. Sie wurde als ein etwas bräunlicher stark saurer Syrup erhalten, in welchem kleine farblose Krystalle, wahrscheinlich des quadratischen Systems, vorkamen.

Das oben erwähnte unlösliche Baryumsalz wurde auf seinen Baryumgehalt geprüft und einer Elementaranalyse unterworfen. Es lieferte dabei folgende Resultate:

Baryumbestimmung.		Elementaranalyse.	
I	42.22	C	22.18
II	42.84	H	1.49
III	41.55		
Mittel	42.20		

Daraus leitet sich — in der Voraussetzung, dass das Salz nur ein Baryumatom enthielt — die folgende Formel ab:

$$C_{6.006}\,H_{4.84}\,Ba\,O_{6.91}$$

so dass die Formel $C_6\,H_4\,Ba\,O_7$ für das Salz vollkommen berechtigt erscheint:

Gefunden.	Berechnet.	
22.18	C_6	22.15
1.49	H_4	1.23
42.20	Ba	42.15
	O_7	34.47.

Eine Baryumbestimmung des Anfangs gelösten Baryumsalzes, welches sich aus dem Filtrate des unlöslichen Salzes bei Erwärmung abgeschieden hatte, ergab 41.58 pCt. Ba, so dass es mit dem unlöslichen wahrscheinlich identisch war. $C_6\,H_4\,Ba\,O_8$ verlangt 40,17 pCt. Ba.

Die sehr kleine Quantität der freien Säure (0,1071 Grm.) die aus

dem löslichen Barytsalze abgeschieden worden war, lieferte bei der Verbrennung beistehende Resultate:

		Berechnet für $C_6 H_6 O_7$.
C	37.07	37.89
H	4.88	3.67

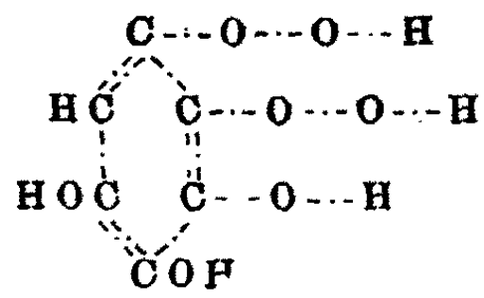
Beide, Baryumsalz und freie Säure waren sehr hygroscopisch, und mag dies den gefundenen Ueberschuss an H erklären.

Der grosse Zeitaufwand, welchen die Bereitung dieser Säure aus Pyrogallol erfordert, hat es nur bis jetzt noch nicht ermöglicht, grössere Mengen derselben darzustellen; doch erlauben obige Zahlen schon den Schluss, dass die von Hrn. Schiff[1]) für Pyrogallol erwähnte Annahme: Die Stellung der Hydroxylgruppen sei 1.3.5, kaum haltbar ist. Wenigstens erklärt diese Annahme nicht, warum von Ozon nur zwei der drei Carbohydroxylgruppen zu Carboxylgruppen oxydirt sind.

Vielmehr scheint es geeignet, anzunehmen, dass zwei der drei Hydroxylgruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen vorkommen, dass ihnen also die Stellung 1.2.4 oder 1.2.5 zukommt. Bekanntlich wird bis jetzt die letztere Stellung dem Phloroglucin zugeschrieben.

Angenommen, dass die für das Barytsalz und die Säure gefundene Formeln richtig sind, so bleibt es immerhin merkwürdig, dass nur vier und nicht fünf Sauerstoffatome in die Molekel eingetreten sind.

Ob der Säure die Constitution



oder eine andere zukommt, muss dahingestellt bleiben, bis Näheres über ihre Reactionen und etwaige Substitutionsprodukte bekannt geworden ist, und behalte ich mir weitere Versuche in dieser Richtung vor

Alkmaar, April 1873.

---

143. J. D. Boeke: Entziehung von Stickstoff an Alkaloïden.

(Eingegangen am 8. April.)

Eine vorläufige Mittheilung des Hrn. Prof. Hlasiwetz[2]) worin er berichtet: „dass durch eine von ihm veranlasste Untersuchung über

[1]) Diese Berichte V, S. 1055.
[2]) Wien. Anz. 1873. 13, im Auszug: Chem. Centralbl. 3. Folge IV. 167.

einige Alkaloïde, mit deren Ausführung in seinem Laboratorium Hr. Weidel beschäftigt ist, das schon oft angestrebte Ziel erreicht wurde, aus denselben stickstofffreie aber sauerstoffhaltige, wohl charakterisirte Verbindungen darzustellen .....", veranlasst mich eine noch nicht abgeschlossene Untersuchung mitzutheilen, welche ich vor einiger Zeit mit einem ähnlichen Ziel angestellt habe.

Ich habe nämlich gefunden, dass, wenn eine Mischung von Chinin mit gepulvertem Zinknatrium und überschüssigem Zinkstaub in einer Verbrennungsröhre zu schwacher Rothgluth erhitzt wird, eine sehr angenehm nach Kümmelöl riechende, und sich bei Erhitzung mit Natrium als stickstofffrei erweisende Flüssigkeit bekommen wird. Der geglühte Rückstand der Röhre enthielt Cyannatrium. Die Menge der Flüssigkeit war zu gering, um eine Reinigung zu versuchen, doch lieferte eine Verbrennung des rohen Destillats Zahlen, die ziemlich genau auf das Verhältniss 10 : 14 oder 9 : 12 zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff hinwiesen.

Vorläufige Versuche lehrten, dass auch Cinchonin sich ähnlich verhielt.

Zugleich erlaube ich mir bei dieser Gelegenheit zu erwähnen, dass Chloroform ein sehr geeignetes Lösungsmittel ist, um Chinin in schönen Krystallnadeln zu bekommen.

Alkmaar, April 1873.

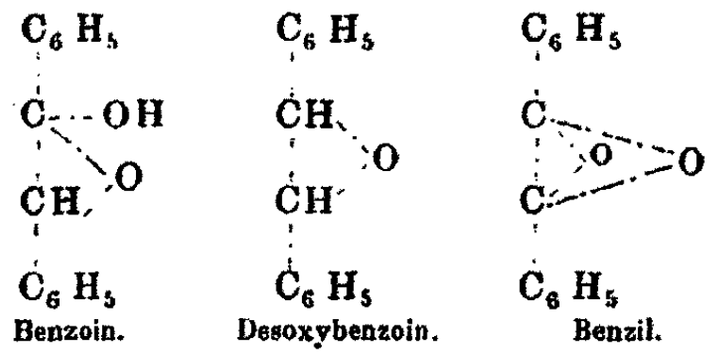
---

144. Br. Radziszewski: Ueber die chemische Natur des Desoxybenzoins und verwandter Körper.

(Eingegangen am 8. April.)

Benzoin, Benzil, Desoxybenzoin etc. wurden bis jetzt nur aus Benzaldehyd erhalten. Diesem Umstande ist hauptsächlich die Unsicherheit, welche über den Bau dieser Körper herrscht, zuzuschreiben; so dass trotz der schönen Arbeiten und theoretischen Speculationen von Grimaux, Zinin, Limpricht, Schwanert, Jena, Kekulé, Zinke u. A., die ein reiches Material zum Studium über diese interessanten Körper bilden, die Begriffe dieser Körper nicht klar gestellt sind. Ueber ihre Constitution herrschen hauptsächlich zwei Ansichten. Die einen, sich auf die Arbeiten Jena's über die Benzilsäure stützend, behaupten, in allen diesen Körpern wären die beiden Gruppen C_6H_5 mit einem Kohlenstoff verbunden. Diese Ansicht scheint mir einseitig zu sein, und erklärt nicht zur Genüge den innigen Zusammenhang, welcher zwischen Desoxybenzoin, Benzoin und Stilben besteht. Andere, wie Kekulé und Zinke, geben diesen Körpern Formeln, welche zwar ihren Zusammenhang mit Stilben er-

sichtlich machen, aber bei Ermangelung positiver Beweise betreffs der relativen Stellung der Sauerstoffatome, lediglich auf Hypothesen beruhen. Die grösste Verwirrung herrscht hier in Folge der Unsicherheit der Stellung, welche der Sauerstoff im Desoxybenzoin einnimmt, von welchem die Stellung der Sauerstoffatome im Benzil und Benzoin abhängig ist. Sowohl Kekulé wie Zincke erklären die Benzoingruppe mit folgenden Strukturformeln:



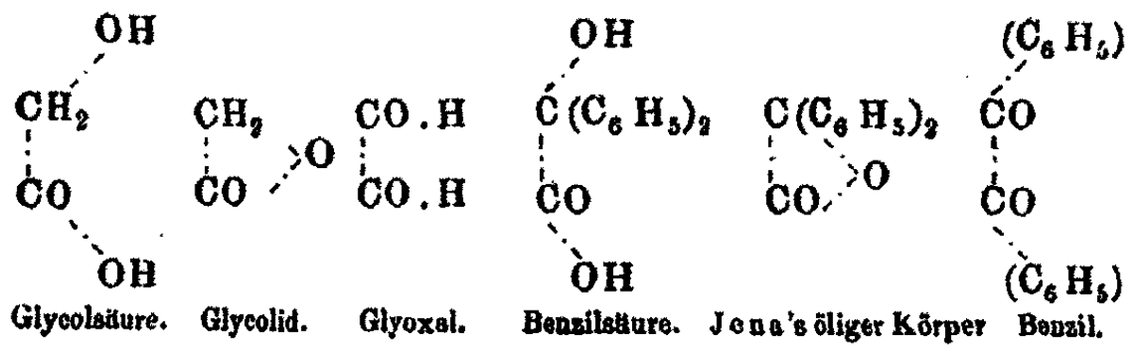
Diese Formeln, wie schon erwähnt wurde, machen den nahen Zusammenhang mit Stilben ersichtlich, dessen Struktur sich als $C_6 H_5 \cdot CH \cdots CH \cdot C_6 H_5$ herausgestellt hat. Bei näherem Studium der Literatur über diesen Gegenstand schien es mir auffallend, dass wenn Desoxybenzoin der obigen Formel entspricht, es durch Einwirkung von fünffach Bromphosphor und fünffach Chlorphosphor Bibromstilben respective Bichlorstilben geben sollte. Da aber diese Verbindungen sich leicht chemisch rein erhalten lassen, so konnten sie der Aufmerksamkeit so berühmter Forscher nicht entgehen. In der Wirklichkeit aber erhielt man Körper, welche blos identisch mit den Zersetzungsprodukten des Bibrom- und Bichlorstilben sind. Dies führte mich auf den Gedanken, dass Desoxybenzoin ein Keton sei, wofür auch die Einwirkung des Wasserstoffs *in statu nascenti* spricht. Der Wasserstoff nämlich in saurer Reaktion verwandelt das Desoxybenzoin in $C_{28} H_{36} O_2$, welches dem Pinakon entspricht, in alkalischer Reaktion aber in einen Isoalkohol: $C_{14} H_{14} O$. Der Versuch bestätigte vollkommen meine Vermuthung. Ein Gemisch von benzoesaurem und phenylessigsaurem Kalk der trockenen Destillation unterworfen, giebt eine mehr oder weniger braune Flüssigkeit, welche wahrscheinlich Benzophenon, Diphenylaceton, Benzoylbenzyl-Keton und andere wenig untersuchte Produkte enthält. Da fast alle diese Körper erst über 300° C. sieden, so konnte von einer eigentlichen fractionirten Destillation kaum die Rede sein. Das erhaltene Produkt wurde nur annähernd mittelst der Destillation von Benzophenon und den brenzlichen Oelen getrennt, und der Einwirkung einer Kältemischung ausgesetzt. Nach 12 Stunden schieden sich in der Flüssigkeit Krystalle reichlich aus, welche abfiltrirt, ausgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Aus der abgegossenen Flüssigkeit schied sich bei gleicher Behandlung eine neue

Menge derselben Krystalle aus. Die chemische Zusammensetzung dieser Krystalle entspricht der Formel $C_{14}H_{12}O$ (gefunden C — 85.31; H — 6.4; berechnet C — 85.6 H — 6.1). Das so erhaltene Benzoylbenzylketon besitzt nicht blos die Zusammensetzung, sondern auch alle Eigenschaften des Desoxybenzoins. Es ist ein fester, weisser Körper, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, aus welchem er in breiten, tafelförmigen Krystallen herauskrystallisirt. Er schmilzt bei 55° C. Gegen alle chemischen Agentien verhält er sich dem Desoxybenzoin ganz analog, so dass die Identität dieser zwei Körper gar keinem Zweifel unterliegen kann. Desoxybenzoin ist also Benzoylbenzylketon, welches den Formeln $C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots CO \cdots C_6H_5$ entspricht, und ich hege die Hoffnung, es werden sich Mittel finden Dibenzyl in Desoxybenzoin oder Benzil überzuführen. Benzil könnte vielleicht erhalten werden durch Einwirkung von Wasser auf Tetrabromtolan, denn bekanntlich erhielten Limpricht und Schwanert durch Einwirkung von Brom auf Desoxybenzoin ein Substitutionsprodukt, dessen Formel sich jetzt als $C_6H_5 \cdots CBr_2 \cdots CO \cdots C_6H_5$ herausstellt. Dieser Körper, mit Wasser erhitzt, liefert Benzil $C_6H_5 \cdots CO \cdots CO \cdots C_6H_5$, welches als Bibenzoylketon zu betrachten ist, wofür auch die Schwierigkeit spricht, die Zincke beobachtete beim Behandeln dieser Verbindung mit oxydirenden Mitteln, da bekanntlich die Ketone allgemein sich schwer oxydiren. Die Chemie der Fettkörper liefert uns Glyoxal $H.CO \cdots CO.H$ als Analogon des Benzils, welches als Diphenylglyoxal zu betrachten ist, also ein Glyoxal, in welchem die Wasserstoffe durch die Gruppe C_6H_5 ersetzt sind. In Folge dessen müssen Benzoin und Hydrobenzoin dem entsprechende Formeln haben, so dass diese ganze Gruppe sich in folgender Weise ausdrücken lässt:

C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
$CH(OH)$	$CH(OH)$	CH_2	CO
CO	$CH(OH)$	CO	CO
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5
Benzoin.	Hydrobenzoin.	Desoxybenzoin.	Benzil.

Benzoin ist also gleichzeitig ein Keton und ein Pseudoalkohol, und dieser doppelten Natur gemäss verhält es sich unter dem Einflusse des Wasserstoffs, Chlors, Sauerstoffs, Chloracetyls. Phosphorchlorids u. s. w. Die Verwandlung des Benzoins in Desoxybenzoin ist nicht ohne Analogie; in gewissen Fällen verliert nämlich auch Benzoesäure unter dem Einflusse von Wasserstoff den Sauerstoff des Hydroxyls und geht in Aldehyd über. Was die Benzilsäure anbelangt, so

haben die Untersuchungen Jena's genügend bewiesen, dass sie den Strukturformeln $(C_6H_5)_2C(OH)\cdot\cdot CO(OH)$ entspricht. Sie entsteht aus dem Benzil nur unter gewissen Bedingungen, wahrscheinlich in Folge einer Umsetzung der Atomcomplexe, welche durch bekannte Farbenreaction begleitet ist. Ist aber die Menge von Aetzkali hinreichend, so gibt das Benzil, seiner Struktur gemäss, nur Benzoesäure, worauf schon Jena aufmerksam machte. Die Rückbildung des Benzils aus Benzilsäure kann hiermit nicht so leicht geschehen, und meiner Ansicht nach ist der von Jena durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Benzilsäure, unter anderen Produkten erhaltene ölige Körper, nicht unreines und in Folge dessen unkrystallisirbares Benzil, sondern eine mit diesem Körper isomere Verbindung, welche gegenüber der Benzilsäure und dem Benzil dieselbe Stellung einnimmt wie das Glycolid gegenüber der Glycolsäure und dem Glyoxal



Glycolsäure. Glycolid. Glyoxal. Benzilsäure. Jena's öliger Körper Benzil.

Lemberg, den 4. April 1873.

---

145. Br. Radziszewski: Ueber die Einwirkung des Broms auf siedendes Aethylbenzol.

(Eingegangen am 8. April.)

Seit einer gewissen Zeit mit den Untersuchungen der Phenylessigsäure und ihr verwandter Körper mich befassend, lenkte ich meine Aufmerksamkeit auf den von Berthelot erhaltenen Styrylalkohol, welcher als isomer mit dem Phenylisoäthylalkohol, dieselbe Stellung gegenüber der Phenylessigsäure einnehmen muss, wie Aethylalkohol gegenüber der Essigsäure. Um dieses Verhältniss ersichtlich zu machen, will ich den Styrylalkohol einer Oxydation mittelst geeigneter Mittel unterwerfen, in der Hoffnung, auf diese Weise die Phenylessigsäure zu erhalten. Bei der Wiederholung der Arbeiten Berthelot's stiess ich auf Schwierigkeiten bei der Darstellung des Phenylbromäthyls. Berthelot beschreibt diesen Körper als eine „schwere, zwischen 200—210° C. siedende Flüssigkeit". Thorpe konnte aber einen solchen Körper nicht erhalten, und Fittig, sich auf das analoge Verhalten des Chlors gegen Aethylbenzol stützend,

erklärte die Eigenschaften des Berthelot'schen Körper für unwahrscheinlich. Meinerseits kann ich nur die Angaben Thorpe's und Fittig's vollkommen bestätigen. Das Produkt der Einwirkung von Brom auf siedendes Aethylbenzol, sowohl mit Wasser gewaschen und getrocknet, wie auch nicht gewaschen, der Destillation unterworfen, zersetzt sich vollständig. Bromwasserstoff entwickelt sich dabei sehr reichlich; das Thermometer bleibt eine gewisse Zeit hindurch constant bei 145—150° C., hierauf steigt es allmählig ohne Unterbrechung bis 190° C. Bei diesem Wärmepunkte bleibt in der Retorte eine schwarze Masse, welche gewöhnlich krystallinisches Bibromstyrol enthält. Das Destillat noch einmal der Destillation unterworfen, verhält sich ganz analog, so dass man auf diese Weise beträchtliche Mengen von Styrol erhalten kann. Ich habe mich aber überzeugt, dass man fast vollkommen reines, nur etwas gefärbtes Phenylbromäthyl leicht und in beliebigen Quantitäten durch Einwirkung eines geringen Ueberschusses von Brom auf bis 140° C. erhitztes Aethylbenzol erhalten kann. Das Produkt der Einwirkung wird mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und hierauf in eine Kältemischung gegeben, um das Bibromstyrol herauskrystallisiren zu lassen. Die abgegossene Flüssigkeit, aus welcher sich keine Krystalle ausscheiden, ist fast reines Phenylbromäthyl, welches für die meisten Zwecke sich verwenden lässt. Aus dem so dargestellten Körper erhielt ich in beträchtlicher Menge Styrylalkohol, dessen Eigenschaften und Verhalten gegen Oxydationsmittel ich nächstens näher beschreiben werde. Ich will nur hier jetzt erwähnen, dass man bei Anwendung von zwei Molekülen Brom auf ein Molekül Aethylbenzol, welches in einem Oelbade bis auf 145 bis 150° C. erhitzt ist, leicht eine krystallinische Verbindung von der Formel $C_8 H_8 Br_2$ erhält. Dieser Körper ist weiss, krystallisirt aus Aether in undeutlichen Blättchen oder Nadeln, schmilzt bei 68—69° C. Im trockenen Zustande zersetzt er sich, indem er eine röthliche Färbung annimmt; in feuchtem Zustande (unter Wasser) dagegen, zersetzt er sich selbst unter dem Einflusse des Sonnenlichtes nicht. Mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren bis auf 190° C. erhitzt, giebt er keinen Aldehyd der Phenylessigsäure, nur Bromwasserstoffsäure und das angenehm riechende Bromstyrol $C_6 H_5 \cdots CBr = CH_2$. Dieses Verhalten zeigt auf's deutlichste, dass der erhaltene Körper mit dem Bibromstyrol $C_6 H_5 \cdots CHBr \cdots CH_2 Br$ identisch ist. — In der Absicht aus dem Bibromstyrol Pyrren zu erhalten, wurde dasselbe durch schwach glühende, mit gebranntem Kalk gefüllte Porcellanröhren geleitet. Ich erhielt dabei wesentlich zwei Produkte: 1) einen bei 140° C. siedenden Kohlenwasserstoff von der Formel $C_8 H_6$. Mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupferchlorür erzeugt derselbe einen gelben, mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung

einen lichtgrauen Niederschlag. Diese Eigenschaften beweisen zur Genüge seine Identität mit Glaser's Acetenylbenzol:

$$C_6H_5 - - C \equiv \equiv CH.$$

2) einen, nach siebenmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol, bei etwa 119° C. schmelzenden und in Blättchen krystallisirenden Körper, welcher in Benzol gelöst mit Pikrinsäure eine schöne rothe Färbung hervorruft. Pikrinsäure in alkoholischer Lösung ergab aber keinen rothen Niederschlag, noch Färbung, was die Abwesenheit des Pyrrens zu beweisen scheint. Leider blieb mir von diesem Körper, welcher möglicherweise identisch ist mit dem von Engler und Leist neuerdings entdeckten Polystyrol

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - - CH - - CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ C_6H_5 - - CH - - CH_2, \end{array}$$

so wenig, dass ich eine Verbrennung nicht ausführen konnte.

Durch Einwirkung von Zinkstaub auf eine Mischung von Phenylbromäthyl mit Aethylbenzol erhielt ich den Kohlenwasserstoff

$$C_6H_5 - - C_2H_4 - - C_6H_5 - - C_2H_5.$$

Meine vorläufigen Versuche durch Einwirkung der Hitze Pyrren aus diesem Kohlenwasserstoff zu erhalten, blieben bis jetzt erfolglos. Auch die Einwirkung von überhitztem Wasser auf Phenylbromäthyl verläuft anders wie auf Chlorbenzyl. Ueber diese Reactionen hoffe ich in Zukunft Näheres mittheilen zu können.

Lemberg, den 4. April 1873.

---

146. Ernst Schmidt: Ueber Nitroanthracen und dessen Derivate.

(Mittheilung aus dem Laboratorium des Prof. Wichelhaus.)
(Vorgetragen vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit [1]) habe ich eine vorläufige Notiz über das Nitroanthracen und die Produkte, welche bei der Reduktion desselben mit Zinn und Salzsäure entstehen, veröffentlicht. Obschon in der Zwischenzeit die Untersuchungen über diese Gegenstände nicht zum Abschluss gekommen sind, so veranlassen mich doch besondere Umstände schon jetzt einige weitere Mittheilungen zu machen, namentlich über den bei der Reduction entstehenden, dem Anthracen isomeren Kohlenwasserstoff, so weit wenigstens, als es erforderlich scheint, um denselben als neu zu charakterisiren.

---

[1]) Diese Berichte V, S. 930.

Bei der grossen Annäherung des Schmelzpunktes dieses Kohlenwasserstoffes (247°) an denjenigen des Paraanthracens (244°) konnte zunächst wohl der Gedanke aufkommen, dass diese beiden Körper identisch seien. Dies ist indessen nicht der Fall. Obschon ich mich bis jetzt nicht in den Besitz von Paraanthracen habe setzen können, um vergleichende Versuche anzustellen, so scheint mir doch das Verhalten dieses neuen Kohlenwasserstoffs gegen Agentien, welches sich in keinerlei Weise mit den von Fritsche und später von Gräbe und Liebermann über das Paraanthracen gemachten Angaben in Einklang bringen lässt, schon jetzt für die Verschiedenheit einen hinlänglichen Beweis zu liefern.

Aus den Erscheinungen beim Schmelzen leitet sich schon ein wesentlicher Unterschied ab. Während das Paraanthracen hierbei wieder in das gewöhnliche Anthracen übergeht, also der Schmelzpunkt von 244° bis auf 213° herabsinkt, so kann man den von mir dargestellten Kohlenwasserstoff beliebig oft schmelzen, ja man kann ihn längere Zeit auf 300° erhitzen, ohne dass sich der Schmelzpunkt auch nur um ein Minimum ändert.

Die Pikrinsäure-Verbindung dieses Kohlenwasserstoffs bildet sich nicht mit derselben Leichtigkeit, wie es bei dem gewöhnlichen Anthracen der Fall ist, indem die Bildung derselben wesentlich von den Concentrationsverhältnissen der Lösungen abhängt. Am leichtesten erhält man sie beim Zusammengiessen und langsamen Verdunsten nicht zu concentrirter Lösungen von Pikrinsäure und Kohlenwasserstoff in Benzol, wobei sich dann allmählig schön rothe, oft zolllange Nadeln abscheiden. Da aber gleichzeitig auch immer eine geringe Abscheidung des unverbundenen Kohlenwasserstoffs stattfindet, so ist es mit Schwierigkeiten verknüpft, diese Nadeln vollständig rein zu erhalten. Es konnten daher bisher bei den Analysen keine scharf stimmenden Zahlen erhalten werden, immerhin aber Werthe, welche mit ziemlicher Bestimmtheit auf eine Zusammensetzung im molekularen Verhältnisse, also $C_{14}H_{10}\ C_6H_2(NO_2)_3OH$ hinweisen. —

Kocht macht den feinvertheilten Kohlenwasserstoff mit Salpetersäure von mässiger Concentration, so verwandelt sich derselbe nach einiger Zeit in ein gelbes Nitroprodukt von der Formel $C_{14}H_9(NO_2)$, ohne eine Spur von Chinonbildung. Dasselbe sublimirt in schön blassgelben Nadeln, welche bei 209° schmelzen. In Alkohol ist dieser Körper nur wenig löslich, in grösserer Menge dagegen in heissem Benzol, woraus er sich beim Erkalten in kleinen sternförmig gruppirten Nadeln abscheidet.

Es unterscheidet sich somit der Kohlenwasserstoff auch bei der Nitrirung einestheils wesentlich vom Paraanthracen, welches durch concentrirte Salpetersäure selbst beim Kochen nicht nitrirt wird, anderntheils aber auch von dem gewöhnlichen Anthracen, welches durch

Salpetersäure fast nur in Anthrachinon und Dinitroanthrachinon verwandelt wird.

Mit Brom geht dieser Kohlenwasserstoff eine eigenthümliche Verbindung ein, wesentlich verschieden von denen des gewöhnlichen Anthracens. Löst man denselben in Schwefelkohlenstoff und fügt zu der Lösung Brom, so zeigt sich zunächst keine merkbare Einwirkung; erst nach Verlauf von längerer Zeit beginnt eine allmählige Entwicklung von Bromwasserstoff, begleitet von einer gleichzeitigen Ausscheidung wohl ausgebildeter weisser Nadeln, welche durch Umkrystallisiren aus Benzol sich leicht in vollständiger Reinheit erhalten lassen. Mehrfache Analysen dieses Körpers führten zu der Formel $C_{28} H_{19} Br_3$, welche sich vielleicht in der Weise interpretiren lässt, dass zunächst ein Additionsprodukt von der Formel $C_{14} H_{10} Br_2$ gebildet wird und aus zwei Molekülen desselben unter Austritt von einem Molekül Br H dann der erwähnte Körper entsteht. Derselbe schmilzt bei 273°, ohne dass dabei Bromwasserstoff abgespalten wird, lässt sich unzersetzt sublimiren und zeigt gegen Kalihydrat eine grosse Beständigkeit. Ich hoffe, dass ein näheres Studium dieses Körpers weitere Aufschlüsse über seine Constitution geben wird. —

Eine fernere charakteristische Eigenthümlichkeit zeigt der neue Kohlenwasserstoff in seinem Verhalten gegen Oxydationsmittel. Löst man denselben in Essigsäure und fügt zu der Lösung die zur Oxydation erforderliche Menge Chromsäure, so bedarf es einer sehr sorgfältigen Abkühlung, um ein Chinon zu erhalten. In anderen Fällen schreitet die Oxydation weiter, unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Produkten, deren Natur bis jetzt noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte, unter denen sich jedoch dann nur noch Spuren eines chinonartigen Körpers finden. — Das bei vorsichtiger Oxydation erhaltene Chinon, von der Formel $C_{14} H_8 O_2$, sublimirt und krystallisirt in prachtvollen rothen Nadeln, welche bei 235° schmelzen, sich somit wesentlich von dem gewöhnlichen, blassgelben, bei 273° schmelzendem Anthrachinon unterscheiden. Concentrirte Schwefelsäure löst dieses neue Chinon mit prächtig indigblauer Farbe — eine Reaction, welche so empfindlich ist, dass schon Spuren dieses Körpers hinreichen, um eine beträchtliche Menge von Schwefelsäure intensiv zu färben. Auf Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung, unter Abscheidung des unveränderten Chinons.

Durch schweflige Säure wird das Chinon langsam in eine farblose Hydroverbindung übergeführt, welche jedoch von so geringer Beständigkeit ist, dass die Lösung derselben schon bei Berührung mit der Luft wieder die ursprüngliche rothe Farbe annimmt.

Erhitzt man das Chinon mit überschüssigem Natronkalk, so findet Wasserstoffentwicklung statt, unter Bildung eines wenig gefärbten, festen Körpers, vermuthlich eines Kohlenwasserstoffes, welcher jedoch

bis jetzt mit keinem bekannten in Einklang gebracht werden konnte. Die mühsame Darstellung dieses Körpers hat mich noch an einer näheren Untersuchung desselben verhindert, ich hoffe jedoch, dass ein weiteres Studium dieses Körpers sichere Anhaltepunkte für die Constitution des ursprünglichen, dem Anthracen isomeren Kohlenwasserstoffs geben wird und enthalte mich daher vorläufig jeglicher Speculation hierüber.

In der letzten Nummer dieser Berichte (S. 267) findet sich eine Notiz über Nitroanthracen und Derivate von L. Phipson, welcher diesen Körper durch directe Einwirkung von gewöhnlicher Salpetersäure auf Anthracen erhalten haben will. Es ist dies um so bemerkenswerther, als es bis jetzt einer Reihe von Chemikern nicht gelungen war, Nitroanthracen auf diese Weise zu erhalten, indem die hierbei erhaltenen Produkte der Hauptmasse nach stets aus Anthrachinon und Nitroderivaten dieses Körpers bestanden. — Jedenfalls ist das hierbei entstehende Mononitroprodukt des Anthracens, sowie dessen Reduktionsprodukt in keinerlei Weise identisch mit dem von mir näher untersuchten, durch Nitrirung in alkoholischer Lösung erhaltenen Mononitroanthracen und dem sich davon ableitenden Amidoanthracen. Letzterer Körper, welcher neben dem im Vorstehenden näher charakterisirten Kohlenwasserstoff bei der Reduction des Mononitroanthracens mit Zinn und Salzsäure entsteht, zeichnete sich durch wenig vortheilhafte Eigenschaften aus. Es scheidet sich derselbe beim Fällen aus Lösungen in blassgelblichen Flocken aus, welche jedoch schon bei der leichtesten Berührung mit der Luft, schneller noch mit oxydirenden Agentien, eine rothbraune Färbung annehmen. Durch sein Verhalten gegen Agentien charakterisirt sich das Amidoanthracen als ein Körper mit nur sehr schwachen basischen Eigenschaften. Die freie Base löst sich allerdings leicht in verdünnten Säuren, ohne jedoch damit krystallisirbare Verbindungen zu geben. Schon bei längerem Stehen der Lösungen, schneller noch beim Verdunsten derselben, scheiden sich braune Flocken in reichlicher Menge ab. Das Zinndoppelsalz des Amidoanthracens scheidet sich beim Erkalten der Reduktionsflüssigkeit als eine klebrige, rothbraune Masse ab, welche auch durch Umkrystallisiren nicht in eine, den Charakter der Reinheit tragende Verbindung verwandelt werden konnte. Ebensowenig gelang es bis jetzt Doppelverbindungen mit Platinchlorid oder Goldchlorid zu erhalten. Trägt man in eine salzsaure Lösung des Amidoanthracens salpetrigsaures Kali ein, so nimmt die Flüssigkeit eine schön violett-blaue Färbung an, welche jedoch mit der Zeit allmalig wieder verschwindet, unter Entwicklung von Stickstoff und Abscheidung bräunlicher Flocken. Durch Erwärmen wird diese Umwandlung beschleunigt. Der hierbei entstehende neue Körper scheint

ein phenolartiger zu sein, wenigstens spricht hierfür die Bildungsweise, sowie sein Verhalten gegen Agentien. —

Ich bin jetzt mit einer weiteren Untersuchung dieser Körper, sowie mit dem Studium der Einwirkung der Schwefelsäure und der Salpetersäure auf das Nitroanthracen beschäftigt. Ich behalte mir vor, hierüber später in einer ausführlicheren Abhandlung zu berichten.

Berlin, den 25. März 1873.

---

147. Ernst Schmidt und E. Fieberg: Ueber das Propylphenylketon.

(Mittheilung aus dem Laborat. v. Prof. Wichelhaus; vorgetragen von Hrn. Schmidt.)

Von den gemischten Ketonen der aromatischen Reihe, welche neben Phenyl ein Radical der Fettsäurereihe enthalten, sind bis jetzt nur das Methylphenyl- und das Aethylphenylketon dargestellt und untersucht worden. Wir haben dieser Reihe durch die Darstellung des Propylphenylketons, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_3H_7\end{matrix}\right\}CO$, ein weiteres Homologes hinzugefügt und wollen im Nachstehenden einige vorläufige Mittheilungen über diesen Körper geben.

Man erhält dieses Keton durch trockne Destillation eines innigen Gemenges von benzoesaurem und buttersaurem Calcium und wiederholte Fractionirung des Rohdestillats, welches ausser Benzol, Butyron, Benzophenon und anderen höhersiedenden Produkten, die bis jetzt noch nicht näher untersucht wurden, wesentlich aus Propylphenylketon besteht.

Selbes bildet im frisch destillirten Zustande eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit von angenehm aromatischem Geruch und brennendem Geschmack, färbt sich jedoch schon nach kurzer Zeit dunkler gelb.

Der Siedepunkt ergab sich zu 220—222°, das spec. Gew. bei 15° gleich 0.990. Bei —20° bleibt es noch dünnflüssig.

Es scheint auch in dieser Ketonreihe eine gewisse Regelmässigkeit in den Siedepunkten obzuwalten, ähnlich der, welche bei den normalen Ketonen der Fettsäurereihe beobachtet wurde [1]).

Es siedet nämlich:

Methylphenylketon bei 199°
Aethylphenylketon bei 210°
Propylphenylketon 220—222°

---

[1]) E. Schmidt, Diese Berichte V, S. 597.

im Durchschnitt also erhöht das Hinzutreten von CH_2 den Siedepunkt um 11°.

In Wasser ist das Keton nur in Spuren löslich, leicht und in jedem Verhältniss dagegen in Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln.

Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
C	81.08	80.77
H	8.11	8.22
O	10.81	11.01

Saure schwefelsaure Alkalien gehen mit dem Keton keine Verbindung ein. Die Oxydation mit Kaliumchromat und Schwefelsäure lieferte als Hauptprodukte Benzoësäure und Propionsäure; daneben jedoch auch geringe Mengen von Essigsäure und Kohlensäure.

Rauchende Salpetersäure wirkt sehr heftig auf das Keton ein. Die gebildeten Produkte sind sehr verschieden nach der Art, in welcher man die Einwirkung vor sich gehen lässt Beim Eintragen von kleinen Mengen und Kühlung, sobald nöthig, erhielten wir Nitroderivate des Ketons; versäumt man dagegen diese Vorsichtsmassregeln, oder lässt man die Nitroprodukte in der Salpetersäure noch längere Zeit stehen, so tritt Oxydation ein, und man erhält als Produkt fast nur Benzoesäure und Nitrobenzoesäure.

Bei der Behandlung des Ketons in verdünnter alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam erhielten wir zwei Körper, einen festen und einen flüssigen, sich vom Keton aber unterscheidenden.

Ersterer ergab sich als das Pinakon des Propylphenylketons von der Formel:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdots CH \cdots C_3H_7 \\ \diagdown\!\!\diagup O \\ \diagdown\!\!\diagup O \\ C_6H_5 \cdots CH \cdots C_3H_7. \end{array}$$

Es krystallisirt aus Alkohol und namentlich gut aus Aceton in oft zolllangen spiessigen Nadeln, die bei 64° schmelzen. Aus der Flüssigkeit wird sich wohl der betreffende Pseudobutylphenylalkohol isoliren lassen.

Mischt man molekulare Mengen des Ketons und Brom in der Kälte, indem man letzteres nach und nach in die volle Menge des ersteren einträgt, so findet allmälig Einwirkung statt (beim Mischen grösserer Mengen tritt eine sehr energische Action ein), und man erhält ein flüssiges Bromprodukt, das sich jedoch nicht unzersetzt, sondern nur unter Bromwasserstoffabspaltung destilliren lässt. Indess gelingt es durch Destillation mit Wasserdämpfen daraus ein die Augen

heftig angreifendes, gelbes Oel zu gewinnen, dessen Analyse noch zu beenden ist.

Wir theilen diese vorläufigen Resultate mit, da wir genöthigt sind uns zu trennen; Hr. Fieberg wird die Untersuchung der erwähnten Körper weiter fortsetzen und später darüber ausführlicher berichten.

Berlin, d. 20. März 1873.

---

148. J. König und J. Kiesow: Ueber einen Kohlenwasserstoff in den Pflanzenfetten.

(Eingegangen am 13. April.)

In einer Notiz über Vorkommen und Elementarzusammensetzung des Pflanzenwachses (diese Berichte III, S. 566) hat der erste von uns die Vermuthung ausgesprochen, dass neben dem Wachs in den Pflanzen noch ein Kohlenwasserstoff mit höherem Kohlenstoffgehalt als dem des Wachses, vorkommen müsse. Es wurden nämlich für die Elementarzusammensetzung des Pflanzenwachses Kohlenstoffzahlen gefunden, welche selbst für das letzte Glied der Fettsäure-Reihe zu hoch waren. So enthielt Wachs aus

	Wiesenheu.	Haferstroh.	Erbsenstroh.
Kohlenstoff	84.25 pCt.	83.54 pCt.	83 51 pCt.
Wasserstoff	14.38 -	13.85 -	14.24 -

während der melissinsaure Myricyläther $C_{60} H_{120} O_2$ nur 82.56 pCt. C und 13.76 pCt. H verlangt [1]).

Bei Wiederaufnahme der Arbeit über die Constitution der Pflanzenfette glauben wir jetzt die Beweise für die oben ausgesprochene Vermuthung beibringen zu können.

Es wurde durch Thierkohle entfärbtes Wiesenheufett einige Male mit alkoholischem Kali zur Trockne verdampft, die Seifenmasse mit etwas Wasser versetzt und wiederholt mit Aether extrahirt.

Die durch Aether gelösten Stoffe suchten wir durch partielle Krystallisation aus Alkohol zu trennen.

Die erste Krystallisation zeigte einen Schmelzpunkt von 72°.2 bis 73°.5, Erstarrungspunkt 72°.5—71° und hatte folgende Elementarzusammensetzung [2]):

---

[1]) Nach neueren Untersuchungen sind wir anzunehmen geneigt, dass die Fettsäuren im Wiesenheufett zum Theil als Cholesterin-Aether enthalten sind. Diese würden zwar einen derartigen Kohlenstoffgehalt, aber viel weniger Wasserstoff erfordern.

[2]) Landw. Versuchsstationen Bd. XVI, S. 47.

	1.	2.	3.	Mittel
Kohlenstoff	84.12 pCt.	84.55 pCt	84.59 pCt.	84.42 pCt.
Wasserstoff	15.02 -	14.94 -	15.43 -	15.13 -
	99.14 pCt.	99.49 pCt.	100.02 pCt.	99.55 pCt.

Durch gleiche Behandlungsweise eines Fettes von einem anderen Wiesenheu erhielten wir wiederum einen Körper mit 70°.4—71°.4 Schmelzpunkt und 70°.8—70° Erstarrungspunkt. Die Elementarzusammensetzung war folgende:

	1.	2.	3.	Mittel
Kohlenstoff	84.75 pCt.	84.24 pCt.	84.49 pCt.	84.49 pCt.
Wasserstoff	14.94 -	14.75 -	14.98 -	14.89 -
	99.69 pCt.	98.99 pCt.	99.47 pCt.	99.38 pCt.

In der Voraussetzung, es möchte dieser Körper einen höheren Fettalkohol oder Cholesterin beigemengt enthalten, erwärmten wir ihn nach dem Verfahren von E. Schulze (diese Berichte V, S. 1075) 18 Stunden lang bei 200° mit Benzoësäure im zugeschmolzenen Rohr. Beim Behandeln der Schmelze mit warmem Alkohol blieb ein kleiner Rückstand, in welchem wir durch Eindampfen mit alkoholischem Kalihydrat und Extrahiren mit Aether Cholesterin nachwiesen.

Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten der Körper wie sonst in Flocken ab. Zur vollständigen Entfernung der Benzoësäure wurde die Masse mit alkoholischem Kalihydrat zur Trockne gebracht, und wieder mit Aether aufgenommen. Wir fanden jetzt den Schmelzpunkt bei 65—66°, Erstarrungspunkt bei 65°.8—65° und folgende Elementarzusammensetzung:

Kohlenstoff	84.96 pCt.
Wasserstoff	15.28 -

Wir glauben hierdurch das Vorkommen eines Kohlenwasserstoffs in den Pflanzen bewiesen zu haben, zweifeln aber daran, dass derselbe ganz rein ist. Auch bei dem zuletzt angeführten Schmelz- und Erstarrungspunkt scheint der Kohlenwasserstoff noch etwas Cholesterin zu enthalten, von dem er bei dem gleichen Verhalten zu Lösungsmitteln kaum zu trennen ist.

Da wir in einer Probe Wiesenheufett Cerotinsäure nachgewiesen haben, so liegt die Vermuthung nahe, dass der Kohlenwasserstoff nichts anderes als Ceroten ist, welches durch die ständige Desoxydation in der Pflanze aus ersterer gebildet wird. Das Ceroten $C_{27}H_{54}$ entsteht[1]) bei der Destillation des chinesischen Wachses, schmilzt bei 57—58° und verlangt 85.71 pCt. C und 14.29 pCt. H.

Noch besser aber würde die gefundene Elementarzusammensetzung,

[1]) Handbuch d. organ Chemie von Leop. Gmelin 4. Aufl. 4. Bd S. 2111.

wie auch Schmelzpunkt mit einem zur Paraffingruppe gehörenden Kohlenwasserstoff[1]) übereinstimmen, welcher nach der Formel

$C_n H_{2n+2}$ (wie $C_{30} H_{62}$ mit 35.11 pCt. C und 14.89 pCt. H) zusammengesetzt ist.

Agriculturchemische Versuchsstation in Münster, den 10. April 1873.

---

149. Th. v. Purgold: Ueber die Einwirkung von Chloraethyl auf wasserfreie Schwefelsäure.

(Eingegangen am 15. April.)

Im Jahre 1868 beschäftigte ich mich mit der Untersuchung über die Einwirkung von $C_2 H_5 Cl$ auf SO_3 und bewies, dass das Hauptprodukt jener Reaktion Chlorschwefelsäureäther $C_2 H_5 ClSO_2 Cl$ ist[2]). Die Analyse sowohl, als das Verhalten des von mir beschriebenen Aethers liessen keinen Zweifel über die chemische Natur desselben übrig[3]). — Meine weiteren Arbeiten waren hauptsächlich auf die Nebenprodukte dieser Reaction gerichtet, über deren Natur in meiner Abhandlung (s. u.) nur kurze Erwähnung geschah; — und da ich gegenwärtig nicht in der Lage bin jener Frage einen vollständigen Abschluss zu geben, so erlaube ich mir dennoch im Folgenden die von mir bis jetzt erhaltenen und gesammelten Resultate mitzutheilen, welche meiner Meinung nach nicht ohne Interesse sein dürften.

Die Einwirkung von $C_2 H_5 Cl$ auf SO_3 wurde nach der von mir seiner Zeit angegebenen Methode ausgeführt. — Das dabei entstandene ölige Rohprodukt wurde portionsweise in Eiswasser eingetragen, das niedergesunkene Oel — resp. der Chlorschwefelsäureäther — vom Waschwasser vermittelst des Scheidetrichters getrennt und wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen. — Das Trocknen des Aethers geschah mit wasserfreiem Kupfervitriol, da Chlorcalcium denselben allmälig unter Ausgabe von HCl zersetzt, eine Reaction, welche weiter nicht untersucht ward, deren Gang aber meines Erachtens gemäss folgender Gleichung geschieht:

$$2(CaCl_2) + 2(C_2 H_5 ClSO_3) + 3H_2O = 2(CaSO_4) + 6HCl + (C_2 H_5)_2O.$$

Der auf beschriebene Weise gereinigte Aether destillirt fast vollständig zwischen 80—96° bei einem Luftdruck von 6 Linien. — Auf einige seiner Reactionen komme ich weiter unten zurück, will aber

---

[1]) Ibid. 4. Bd. S. 2139—2142.

[2]) Compt. rend. LXVII, 451; Ann. Chem. Pharm CXLIX, 124; Zeitschrift für Chemie 1868, pag. 669.

[3]) Vergl. Kuhlmann, Ann. Chem. Pharm. XXXIII, 108 und R. Williamson, Jour. f. prakt. Chem. LXXIII, 73.

vorher die Verarbeitung und Untersuchung der bei oben geschilderter Reinigung des Aethers erhaltenen Waschwässer beschreiben. —

Ein Theil derselben wurde nach Zusatz eines geringen Ueberschusses von $BaCl_2$ erwärmt und vom $BaSO_4$ filtrirt. — Die filtrirte Lösung schied beim Abdampfen weitere Mengen von $BaSO_4$ aus, und enthielt nach vollständiger Abscheidung des Letzteren, eine organische, Schwefel und Chlor anzeigende Säure[1]).

Nach diesem vorläufigen Versuch erhitzte ich alle Waschwässer zum Kochen, neutralisirte mit kohlensaurem Blei und zersetzte das entstandene Bleisalz mit Schwefelwasserstoff. — Die vom Schwefelblei filtrirte, die freien Säuren enthaltende Lösung wurde bis zur vollständigen Austreibung der HCl eingedampft, mit Wasser verdünnt, mit $BaCO_3$ neutralisirt, wieder filtrirt und auf dem Wasserbade abgedampft. — Aus der concentrirten dicken Flüssigkeit setzten sich nach dem Erkalten feine zu warzenähnlichen Gruppen vereinigte Kryställchen ab; die Mutterlaugen ergeben nach fortgesetzter Concentration noch weitere Mengen von Barytsalz.

Aus 2 Kilogramm SO_3 erhielt ich ungefähr 600 Grm. nichtdestillirten, aber über entwässerten Kupfervitriol getrockneten Aethers und circa 300 Grm. Barytsalz. — Die Analyse der ersten Krystallisation desselben ergab 32.4 pCt. Ba und 10.37 pCt. Cl. — Fast dieselben Zahlen wiesen die Analysen der folgenden Krystallisation auf. — Isaethionsaures Baryum verlangt 35.4 pCt. Ba; Chlorisaethionsaures Baryum $(C_2H_4ClSO_3)_2Ba + 2H_2O$ (s. w. u.) 29.78 pCt. Ba und 15.43 pCt. Cl. — Man sieht, dass die Zahlen der Analyse gerade in der Mitte liegen, und ich hielt es in Folge dessen für sehr wahrscheinlich, dass ich es mit einem Gemenge jener beiden Salze zu thun habe, eine Vermuthung, welche sich in der Folge vollkommen bestätigte.

Die gesammte Menge der Barytsalze wurde darauf in wenig Wasser gelöst, die Lösung mit einer Schicht 90 pCt. Alkohols bedeckt und in Ruhe gelassen. — Nach einiger Zeit zeigte sich an der Berührungsschicht beider Flüssigkeiten eine Trübung, wenige Tage darauf verschwanden die Schichten und es schied sich ein reichlicher aus undeutlichen feinen Krystallen bestehender Niederschlag aus. — Aus der davon abgegossenen Flüssigkeit setzten sich nach abermals wenigen Tagen beim Stehen in gewöhnlicher Temperatur grosse, durchsichtige, homogene und nur leicht gelblich gefärbte Krystalle ab, welche sich aber nach ausgeführter Baryumbestimmung als noch nicht rein erwiesen, — Sie enthielten 31.5 pCt. Ba. — Ein Mal aus Wasser umkrystallisirt bildeten sich vollständig farblose und homogene Nadeln, welche zwischen Fliesspapier leise gepresst und an der Luft getrocknet folgende Zahlen bei der Analyse ergaben:

---

[1]) Vergl. Kuhlmann ibid.

0.526 Grm. Salz gaben 0.266 Grm. $BaSO_4$, also 29.71 pCt. Ba; 0.443 Grm. geben 0,264 Grm. AgCl also 14.73 pCt. Cl; und endlich 0.5460 Grm. bei 120° getrocknet verloren 0.0435 Wasser, entsprechend 7.96 pCt. H_2O. —

Formel: $(C_2H_4ClSO_3)^2Ba + 2H_2O$

	Berechnet.	Gefunden.
Ba	29.78	29.71
Cl	15.43	14.73
H_2O	7.82	7.96

Diese Zahlen berechtigen uns also dazu, diesen Körper als chlorisaethionsaures Baryum anzusprechen. — Es gelang mir leider nicht, die Isaethionsäure in reinem Zustande aus dem Waschwasser des Aethers zu erhalten; ich zweifle aber nicht daran, dass dieselbe darin gemengt mit Chlorisaethionsäure vorhanden war.

Aus dem bis jetzt Gesagten glaube ich schliessen zu dürfen, dass bei der Einwirkung von C_2H_5Cl auf SO_3 nebeneinander alle drei Isomere: $C_2H_5OSO_2Cl$, $C_2H_4ClSO_2(HO)$ und $C_2H_4(HO)SO_2Cl$ entstehen; die Bildung der beiden ersten erachte ich für bewiesen, was die dritte angeht, so werde ich gleich darauf kommen.

Behandelt man das rohe Produkt mit Wasser, so geht $C_2H_4ClSO_2HO$ in Lösung, ein Theil aber der beiden Chloranhydride wird zersetzt. — Die Gegenwart von $C_2H_5OSO_2OH$ im Waschwasser (entstanden aus dem entsprechenden Chloranhydrid) ist damit bewiesen, dass die Lösung des auf oben angegebene Weise dargestellten Baryt salzes beim Abdampfen eine Trübung bildet, dagegen aber diese Erscheinung nicht eintritt, wenn die saure Lösung vorher gekocht wurde, indem dadurch wie bekannt die Aetherschwefelsäure zersetzt wird. — Die Anwesenheit von $C_2H_4(OH)SO_2OH$ kann man sich nach drei möglichen Fällen begründet denken: entweder erstens in Folge der Zersetzung von $C_2H_4(OH)SO_2Cl$ durch Wasser; oder zweitens durch Zersetzung von $C_2H_4ClSO_2OH$ durch die kohlensauren Salze während der Neutralisation mittelst derselben, oder endlich drittens durch die weitere Einwirkung von SO_3 auf $C_2H_5ClSO_3$ bei der ursprünglichen Reaktion. — Und eine solche findet in der That statt. Erwärmt man nämlich $C_2H_5ClSO_3$ vorsichtig mit rauchender Schwefelsäure, so entweicht Salzsäure in Menge, und man erhält eine schwarze dicke Flüssigkeit, welche in Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt und mit $BaCO_3$ gesättigt, reines isaethionsaures Baryum ergiebt. — Diese Reaction ist vollständig analog der von Mewes[1]) gefundenen Umwandlung von $C_2H_5OSO_2OH$ in $C_2H_4(OH)SO_2OH$ vermittelst rauchender Schwefelsäure, eine Analogie, welche noch weiter

[1]) Ann. Chem. Pharm. CXLIII, S. 196.

durch den in meiner citirten Abhandlung über Chlorschwefelsäureäther beschriebenen Versuch begründet wird. — Ich erhielt nämlich beim Schütteln von C_2H_5Cl im zugeschmolzenen Rohr mit einem Ueberschuss von SO_3 eine ölige Flüssigkeit, welche in Wasser vollständig löslich war. — Das aus dieser Lösung dargestellte Kalisalz enthielt der Analyse nach 27.24 K, während die Formel $C_2H_4(OH)(SO_3K)_2$ 27.76 pCt. K fordert.

Um mich ferner von der Identität des Chlorschwefelsäureäthers mit dem Chloranhydrid der Aetherschwefelsäure zu überzeugen, stellte ich einen Versuch an, um denselben direct aus dem ätherschwefelsauren Kali zu erhalten, und in der That wurde der Versuch durch Erfolg gekrönt. Zerreibt man trocknes ätherschwefelsaures Kalium in einer Porzellanschaale mit PCl_5, so erhitzt sich das Gemenge stark, indem es sich halb verflüssigt.

Die Reaktion wurde auf dem Wasserbade bei einer Temperatur von ca. 60° zu Ende geführt, der entstandene dicke Brei portionsweise in Eiswasser eingetragen, worin ein $POCl_3$ enthaltendes Oel untersank — Nach wiederholtem Waschen mit Wasser bis zur vollständigen Zersetzung des $POCl_3$, und Trocknen des Oels über entwässertem Kupfervitriol, zeigte dasselbe sämmtliche Eigenschaften des bei Einwirkung von SO_3 auf C_2H_5Cl entstehenden Chlorschwefelsäureäthers. Uebrigens erheischt dieser Versuch eine Wiederholung in grösserem Maassstab.

Endlich führe ich hier in Kürze einige Versuche an, welche im selben Laboratorium, in welchem ich arbeitete, Dr. Th. Wilm, dessen Zustimmung ich hiezu besitze, anstellte. — Er liess auf Chlorkohlensäureäther in der Kälte rauchende Schwefelsäure einwirken; dabei entwickelte sich vom Boden aus Kohlensäure, wie aus kohlensäurehaltigem Wasser, und als Resultat wurde Chlorschwefelsäureäther erhalten. — Ging die Reaction stärker, oder wurde sie durch äussere Zufuhr von Wärme unterstützt, so entstand Isaethionsäure, deren Natur durch die charakteristischen Kalium- und Baryumsalze und ihre resp. Analysen bewiesen wurde.

Schliesslich sei es mir gestattet, einige mit dem Aether angestellte Reactionen mitzutheilen. — Was seine Eigenschaften anbelangt so kann ich nur Alles in dieser Beziehung von mir Gefundene und Veröffentlichte bestätigen. — Die Zersetzungen mit Alkohol und Wasser sind bereits beschrieben. Ammoniak reagirt sehr heftig auf $C_2H_5ClSO_3$, dabei kann sich die Erhitzung so steigern, dass die Masse, wenn sie nicht rechtzeitig abgekühlt wird, verkohlt. Ich leitete durch eine wasserfreie ätherische Lösung von $C_2H_5ClSO_3$ (1 : 5) unter äusserlicher Abkühlung einen Strom trocknen Ammoniakgases. Im Verlauf einiger Stunden erstarrte fast Alles zu einer weissen Krystallmasse, aus welcher Aether eine geringe Menge angenehm aromatisch riechenden Oeles ex-

trahirte. Wasserfreier Alkohol löst Nichts daraus auf, heisser von 96 pCt. sehr wenig, und scheidet beim Abkühlen eine Krystallisation aus. Mehrere auf letztere Weise erhaltene Krystallisationen erwiesen sich als Gemische einer organischen S-haltigen Substanz mit NH_4Cl. Die Analyse dieses Gemisches gab 15.07 S und 30.38 pCt. Cl, welche 45.7 pCt. NH_4Cl entsprechen. Zieht man diese Menge von 100 ab und berechnet den Rest auf procentischen Schwefelgehalt, so bekommt man 27.6 pCt. S; $C_2H_5OSO_2NH_2$ verlangt 25 66 pCt. S. Letzteren Körper ist mir nicht gelungen in reinem Zustande herzustellen; es bleibt trotzdem kein Zweifel, dass sich eine solche Verbindung bei oben angeführter Reaktion bildet. Auch die Anwendung von Toluidin anstatt des Ammoniaks hatte keinen besseren Erfolg. Interessant ferner ist das Verhalten des Aethers gegen Phenol. Beide Körper bilden zusammengebracht eine klare Lösung, welche auf dem Wasserbade auf ca. 60°C erhitzt, C_2H_5Cl und HCl entwickelt. Die Produkte der Reaktion sind: ein dickes, tiefgetrübtes, aromatisch riechendes Oel, (neutraler Phenylschwefelsäureäther?) und zwei Sulfosäuren, welche ich nicht weiter untersucht habe.

Ich habe diese, freilich noch unbeendigten, Versuche angeführt, weil ich der Meinung bin dass sie bei einer Untersuchung und Arbeit mit dem Chlorschwefelsäureäther, die ich leider nicht im Stande bin zu Ende zu bringen, als ein nicht unwichtiger Fingerzeig dienen könnten.

Im März 1873.

---

150. F. Grimm: Ueber das Phtaleïn des Hydrochinons und Chinizarin.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 24. März von Hrn. A. Baeyer.)

Hr. Prof. Baeyer erwähnt in seiner Abhandlung über Phenolfarbstoffe (diese Berichte IV 658), dass sich, analog den übrigen Phenolen, auch Hydrochinon mit Phtalsäure unter geeigneten Bedingungen direct verbindet. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass beim Erwärmen von Hydrochinon und Phtalsäure mit concentrirter Schwefelsäure auf 130—140°, zwei Körper entstehen, nämlich das Phtaleïn des Hydrochinons, welches farblos ist und grosse Aehnlichkeit mit dem Phtaleïn des Phenols besitzt und ein rother Farbstoff, der als Isomeres des Alizarins besondere Beachtung verdient. Leider entsteht dieser Körper, für den der Name Chinizarin gewählt wurde, in sehr geringer Menge, da man 20—25 pCt. Phtaleïn, und nur 1—2 pCt. Farbstoff von der theoretischen Ausbeute erhält.

Phtaleïn des Hydrochinons.

Die braunrothe dickflüssige Schmelze, die man beim Erhitzen von Hydrochinon und Phtalsäureanhydrid mit Schwefelsäure erhält, wird

beim Auskochen mit Wasser allmälig fest und krystallinisch. Behandelt man sie nun mit absolutem Alkohol und verdünnt den alkoholischen Auszug mit Wasser, so schlägt sich zunächst wesentlich der Farbstoff nieder. Aus dem erwärmten Filtrat krystallisirt auf weiteres Zusetzen von Wasser das Phtaleïn fast vollständig aus und kann durch wiederholtes Aufnehmen mit wenig Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden.

Aus mässig verdünntem Alkohol krystallisirt eine Verbindung des Phtaleïn mit Alkohol von der Zusammensetzung $C_{22}H_{18}O_6 = C_{20}H_{12}O_5 + C_2H_6O$.

Berechnet.		Gefunden.	
C_{22}	69.84	69.43	69.80
H_{18}	4.76	4.73	4.83

Beim Erhitzen auf 100—110° geht ein Mol. Alkohol fort, und es bleibt ein Phtaleïn zurück von der Zusammensetzung $C_{20}H_{12}O_5 = C_8H_4O_3 + 2C_6H_6O_2 - 2H_2O$

Berechnet.		Gefunden.
C_{20}	72.29	72.42 . 72.15 . 71.97 . 72.06
H_{12}	3.61	4.00 . 3.69 . 3.95 . 3.63

Der Gewichtsverlust der Alkoholverbindung bei 110° betrug 11.52 und 11.97 pCt. statt 12.17 pCt.

Der alkoholfreie Körper ist von rein weisser Farbe, schmilzt bei 232—234° (uncorr.) und erstarrt beim Erkalten zu einer gelblich gefärbten glasigen Masse. Erhitzt man ihn weiter, so zersetzt er sich vollständig unter Bildung eines braunen öligen Destillats und Hinterlassung reichlicher Mengen von Kohle. Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Essigsäure. Aus heissem Alkohol krystallisirt er in weissen, verfilzten Nadeln mit 1 Mol. Alkohol; bei starker Verdünnung mit Wasser krystallisiren aber perlmutterglänzende Blättchen aus, die keinen Alkohol, sondern 1 Mol. Wasser enthalten, das sie bei 160—180° verlieren. (Gefundener Verlust = 4.07 und 4.09 pCt. statt 4.11).

In Aether ist das Phtaleïn äusserst löslich, scheidet sich daraus jedoch immer nur harzig ab. Aus der heissen essigsauren Lösung bekommt man beim Erkalten weisse, sternförmig gruppirte Nadeln, denen wechselnde Mengen Essigsäure hartnäckig anhaften. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Phtaleïn mit ziegelrother Farbe; Wasser scheidet es daraus unverändert wieder ab. Von verdünnter Kalilauge wird es mit violetter Farbe gelöst, die beim Eindampfen der Lösung verschwindet, nach dem Verdünnen mit Wasser aber wieder erscheint. Die alkalische Lösung kann längere Zeit gekocht werden, ohne sich zu verändern. Säuren scheiden daraus das Phtaleïn wieder ab. Aus der ebenfalls violetten ammoniakalischen Lösung wird

das Ammoniak durch Kochen vollständig ausgetrieben, unter Abscheidung eines weissen Niederschlages von unverändertem Phtalein. Kocht man die Lösung in wässriger Kalilauge mit Zinkstaub, so wird sie entfärbt, und Säuren scheiden daraus ein harziges, schwach gelb gefärbtes Reductionsprodukt aus, das in keine zur Analyse geeignete Form gebracht werden konnte.

Erwärmt man das Phtalein mit Acetylchlorid im zugeschmolzenen Rohre auf 110°, so bekommt man eine aus Aether und Chloroform krystallisirende weisse Acetylverbindung, deren Analysen auf die Formel $C_{20}H_{10}O_5(C_2H_3O)_2$ deuten. Die aus verschiedenen Krystallisationen erhaltenen Zahlen weichen jedoch zu weit von einander ab, als dass ein sicherer Schluss daraus gezogen werden könnte.

Chinizarin.

Zur Gewinnung des Chinizarins zieht man die mit Wasser ausgekochte Schmelze von Phtalsäure, Hydrochinon und Schwefelsäure mit absolutem Alkohol aus, und fällt mit Wasser, oder man behandelt sie mit Benzin (Siedep. 110—120°) welches Chinizarin leicht, Phtalein nur wenig löst. In beiden Fällen wird es durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Aether gereinigt, und hat dann die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_4 = C_8H_4O_2 + C_6H_6O_2 - H_2O$

	Berechnet.	Gefunden.
C_{14}	70.00 pCt.	69.92 pCt.
H_8	3.33	3.34

Das Chinizarin krystallisirt aus Aether in gelbrothen Blättchen, aus Benzin und Alkohol in tief rothen Nadeln. Aus der alkoholischen Lösung fällt es beim Verdünnen mit Wasser in gelbrothen Flocken nieder, die beim Erwärmen auf 100—110° dunkelroth und krystallinisch werden. Die Lösungen des Körpers in Aether und Schwefelsäure sind ausgezeichnet durch grüngelbe Fluorescenz. Die ätherische Lösung ist im durchfallenden Lichte bräunlichgelb, die schwefelsaure hat eine eigenthümlich violette Farbe, die beim Verdünnen in ein helles Zwiebelroth übergeht. Aehnliche Fluorescenz zeigt die ätherische Lösung des von Stenhouse aus *Rubia Munjith* dargestellten Munjistin's. Möglicherweise steht daher dieser Körper zum Chinizarin in ähnlichem Verhältnisse wie Purpurin zum Alizarin. Beim Erhitzen sublimirt das Chinizarin in heller oder dunkler gefärbten Nadeln und federbartähnlichen Krystallen, ungefähr wie das Alizarin, mit Zurücklassung einer glänzenden Kohle. Der Schmelzpunkt des sublimirten Körpers liegt bei 194—195° (uncorr.), der aus Alkohol erhaltenen Krystalle constant bei 192—193° (uncorr.).

Mit Alkalien giebt Chinizarin blaue Lösungen mit einem schwachen Stich in's Violette, die ammoniakalische Lösung lässt die violette Fär-

bung mehr hervortreten, in noch stärkerem Grade thun dies die Lösungen in kohlensauren Alkalien. Mit Baryt geht der Farbstoff eine schön blauviolette Verbindung ein, mit Thonerde bildet er einen rothen Lack mit violetter Nuance, das Magnesiumchinizarat ist tief blauviolett. Die schwach alkalische Lösung wird durch Eisenchlorid braunroth, durch essigsaures Blei mit mattrother Farbe gefällt.

Lässt man die alkoholische Lösung einige Zeit stehen, so entfärbt sie sich, und es scheidet sich ein blauvioletter bis schwarzer Niederschlag ab, der wieder mit blauer Farbe in Alkalien löslich ist, und wahrscheinlich das betreffende Salz darstellt. In der Siedhitze wird die alkalische Lösung durch Zinkstaub entfärbt, nimmt aber in Berührung mit Luft äusserst rasch die ursprüngliche Farbe wieder an.

Das Chinizarin ist nicht nur isomer mit dem Alizarin, es steht zu ihm in der nächsten Beziehung, da es sich von Anthracen in derselben Weise ableitet wie dieser Farbstoff und nur durch eine Stellungsdifferenz davon verschieden zu sein scheint.

Leitet man nämlich die Dämpfe des Chinizarins über erhitzten Zinkstaub, so erhält man weisse, glänzende Blättchen, die nach dem Umsublimiren bei 210—212° schmelzen und mit Pikrinsäure eine rothe Verbindung geben. Da die Blättchen beim Erhitzen mit Chromsäure und Eisessig eine sublimirbare Verbindung von dem Schmelzpunkte 273° geben, welche ganz das Aussehen des Anthrachinons besitzt, so ist wohl nicht daran zu zweifeln, dass das Chinizarin beim Erhitzen mit Zinkstaub in Anthracen übergeht.

Erinnert man sich ferner an die Aufklärungen, welche durch die Arbeiten Graebe's, van Dorp's und Fittig's in jüngster Zeit über die Constitution und die Bildungsweise des Anthrachinons gegeben worden sind, so sieht man leicht ein, dass bei der Einwirkung der Phtalsäure auf das Hydrochinon ein Derivat des Anthrachinons entstehen kann. Grade wie Benzoësäure unter geeigneten Bedingungen Wasser abgiebt und wie bekannt nach folgender Gleichung:

$$2C_6H_5.CO_2H = C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} C_6H_4 + 2H_2O$$

Anthrachinon giebt, so greift hier das Phtalsäureanhydrid mit den beiden vom Carboxyl herstammenden CO-Gruppen in ein Benzol ein, welches 2 Hydroxylgruppen enthält, und giebt so ein zweifach hydroxylirtes Anthrachinon, das Chinizarin:

$$C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \Big\rangle O + C_6H_4(OH)_2 = C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} C_6H_2(OH)_2 + H_2O.$$

In Bezug auf die Constitution des Anthrachinons dürfte diese Reaktion als ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der besonders von Fittig vertretenen Ansicht erscheinen, dass das Anthrachinon

ein Doppelketon des Benzols ist. Was das Chinizarin selbst betrifft, so geht aus der Bildungsweise desselben hervor, dass die beiden CO in dem einen Benzol dieselbe Stellung einnehmen, wie in der Phtalsäure, und dass die beiden Hydroxylgruppen ebenso gruppirt sind, wie im Hydrochinon, unbekannt bleibt aber die Stellung, welche die beiden CO in dem zweiten Benzol sowohl zu einander als auch zu den Hydroxylgruppen einnehmen. Wenn daher die Bildung des Chinizarins aus Phtalsäure auch als erste Synthese eines Anthracenderivates aus Phtalsäure Interesse verdient, so lernt man doch in Bezug auf die Constitution des Kohlenwasserstoffes daraus nichts Neues, weil es ja längst bekannt ist, dass das Alizarin beim Behandeln mit Salpetersäure Phtalsäure liefert. Dagegen dürfte diese Reaktion von besonderem Interesse für die Kenntniss der hydroxylirten Anthrachinone sein, da es hierbei zum ersten Male möglich ist, die relative Stellung der Hydroxylgruppen in einem solchen Körper mit Bestimmtheit anzugeben.

Für die weitere Untersuchung der hydroxylirten Anthrachinone liegen nach dem eben Besprochenen zwei Aufgaben vor, einmal die Stellung zu bestimmen, welche im Anthrachinon die beiden von der Phtalsäure herrührenden CO-Gruppen in dem zweiten Benzol einnehmen, und die Vertheilung der Hydroxylgruppen zu untersuchen. Das letztere Problem kann auf analytischem oder, wie im Obigen gezeigt ist, auch auf synthetischem Wege in Angriff genommen werden. Hierfür bieten sich noch andere ähnliche Wege dar, wie z. B. die Einwirkung der Phtalsäure auf Brenzcatechin, Resorcin, Pyrogallussäure. Bisher hat man zwar dabei nur Phtaleïne erhalten, es wäre aber wohl denkbar, dass durch eine Modification der Bedingungen auch Anthrachinonderivate erzeugt werden könnten. Die Beziehungen zwischen den Phtaleïnen und dem Anthrachinon gestalten sich jetzt ausserordentlich einfach: bei den Phtaleïnen greift ein jedes CO der Phtalsäure in ein besonderes Benzol ein, während beim Anthrachinon beide gleichzeitig in eins eintreten, so dass den Phtaleïnen ein dem Anthrachinon ähnliches Phtalylketon zu Grunde liegt:

$$\begin{matrix} C_6H_4 \cdots CO \cdots C_6H_5 \\ \cdots CO \cdots C_6H_5 \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} C_6H_4 \cdots CO \cdots \\ \cdots CO \cdots C_6H_4 \end{matrix}$$

Phtalylketon. Anthrachinon.

Die gleichzeitige Bildung eines Phtaleïnes und eines Anthrachinonderivates beim Erhitzen von Hydrochinon und Phtalsäure erklärt sich hiernach sehr gut folgendermaassen:

$$\begin{matrix} C_6H_4 \cdots CO \cdots C_6H_3(OH) \\ \cdots CO \cdots C_6H_3(OH) \end{matrix} \quad O \text{ und } \begin{matrix} C_6H_4 \cdots C\overset{\bullet}{O} \cdots \\ \cdots CO \cdots C_6H_2(OH)_2 \end{matrix}$$

Phtaleïn des Hydrochinons Chinizarin

und entspricht dem Auftreten von Anthrachinon bei der Darstellung des Benzophenons.

Bei der grossen Aehnlichkeit des Chinizarins mit dem Alizarin können beide Körper sehr leicht mit einander verwechselt werden, und es ist daher leicht möglich, dass das Chinizarin bei genauerer Untersuchung in dem künstlichen Alizarin aufgefunden wird. Gebeizter Cattun wird von Chinizarin ähnlich wie von Alizarin gefärbt, die Verschiedenheit in den Nuancen haben aber noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden können. Sehr gut eignen sich die optischen Eigenschaften des Chinizarins zur Erkennung, in alkalischer Lösung ist zwar die Farbe dem Alizarin sehr ähnlich und die Absorptionsspectren zeigen auch nur geringe Abweichung, dagegen verhalten sich beide Körper in Aether oder in concentrirter Schwefelsäure gelöst ganz verschieden. Chinizarin zeigt nämlich in diesem Lösungsmittel eine starke grüngelbe Fluorescenz und sehr charakteristische Absorptionsspectren, während beides beim Alizarin nicht der Fall ist.

Um den Chemikern, welche sich mit der Auffindung des Chinizarin beschäftigen möchten, einen Anhalt zu geben, lasse ich hier vergleichende Beobachtungen über die Absorptionsspectren des Alizarins aus Krapp und des Chinizarins folgen, welche ich der Güte des Hrn. Prof. Kundt verdanke, wobei bemerkt werden muss, dass das Alizarin nur durch Sublimation gereinigt worden ist und daher Purpurin enthalten haben kann. (Baeyer.)

Untersuchung der Absorptionsspectren von Alizarin und Chinizarin.

1. Sublimirtes Alizarin aus Krapp. 2. Chinizarin.

Alizarin.	Chinizarin.
Es stand beim Spectralapparat D auf 172 der Scale, C auf 157.5, E 191, F 208.5 G 243.	
1. Lösung in Natronlauge.	
3. Dunkle Streifen, die Mitten derselben bei	nur 2 direkte Streifen erkennbar. Die Mitten lagen
1. 166.	1. bei 169.
2. 177.	2. bei 121.
3. 190. Streifen 3 sehr matt.	
2. Lösung in kohlensaurem Kali.	
1. Dunkler Streifen eben angedeutet bei 166.	in starker Concentration nur ein Band, welches den ganzen blauen Theil absorbirt beginnend b. 167.
2. und 3. zu einem breiten verwaschenen Band verschwommen, in dem nur mit Mühe die beiden Maxima der Dunkelheit erkennbar waren.	Bei geringerer Concentration 2 dunkle Streifen sehr matt
	1. bei (Mitte) 171.
	2. bei 184.

3. Lösung in Aether.

Stärkere Concentration; kein Streifen sichtbar, der ganze blaue Theil absorbirt. Die Absorption beginnt bei 190.
Schwächere Concentration; ein schwacher dunkler Streifen deutlich sichtbar bei 193.
Dann beginnt wieder ein Streifen bei 205, und es scheint als ob hinter demselben noch ein Lichtmaximum kommt, auf welches dann wieder Absorption folgt.

3 Streifen sichtbar.
1. Bei 195 } gut erkennlich.
2. Bei 201 }
3. Bei 209 etwas matter und etwa doppelt so breit als die vorigen.

4. Lösung in Schwefelsäure.

Ganz ausserordentlich matter Streifen bei 163; in starker Concentration. Andeutung eines Streifens bei 181.
Ein sehr matter Streifen in verdünnter Lösung bei 203.

In schwacher Lösung nur zwei Streifen, in concentrirter drei.
1. Bei 183.
2. Bei 197.
3. Sehr matt bei 212.

Strassburg, März 1873.

---

151. Rich Wagner und B. Tollens: Ueber die aus β-Bibrompropionsäure zu erhaltende Monobromacrylsäure.

(Eingegangen am 7. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Die von G. Münder und dem Einen von uns[1]) durch Oxydation des Bibrompropylalkohols, (d. h. dem Additionsprodukte von Allylalkohol und Brom oder $C^3H^6Br^2O$) erhaltene Säure $C^3H^4Br^2O^2$ oder die β-Bibrompropionsäure bietet in mehrfacher Hinsicht Gelegenheit zu interessanten Untersuchungen. Einerseits kann sie analog der 2-fach gebromten Bernsteinsäure durch Verlust von Bromwasserstoff eine Säure $C^3H^3BrO^2$ oder Monobromacrylsäure liefern, und ferner vielleicht eine $C^3H^2O^2$ zusammengesetzte Säure, welche merkwürdige Eigenschaften darbieten muss, die sie den Propargylderivaten nähern werden. Andererseits ist die β-Bibrompropionsäure wichtig, weil ihre Structur analog der von einzelnen Chemikern immer noch nicht als

[1]) Nachrichten von der G. A. 1872. S. 423.

$$\begin{array}{l} CH^2 \\ \| \\ CH \\ | \\ COOH \end{array}$$

anerkannten Acrylsäure ist, da sie in letztere durch nascirenden Wasserstoff übergeht und aus derselben durch Addition von Br^2 sich regenerirt, und deshalb war es von Wichtigkeit, ihre Constitution

$$\begin{array}{l} CH^2Br \\ | \\ CH\,Br \\ | \\ COOH \end{array}$$

noch genauer als oder eine wirklich Carboxyl haltende Säure festzustellen, da die Existenz von Carboxyl in der Acrylsäure von einem hervorragenden Chemiker bestritten wird[1]).

Um uns diesen Zielen zu nähern, haben wir β-Bibrompropionsäure mit Kali behandelt und in der That die Säure $C^3H^3BrO^2$ oder Monobromacrylsäure erhalten. Hierzu haben wir 40 Grm. β-Bibrompropionsäure mit 2 Mol. oder 23 Grm. Kalihydrat in alkoholischer Lösung gekocht, worauf sich bald beträchtliche Mengen Bromkalium abschieden und beim Erkalten einer Probe die Flüssigkeit zu schönen Krystallen erstarrte. Ehe dies erfolgt war, haben wir von dem in Alkohol schwer löslichen und deshalb zum grossen Theil abgeschiedenen Bromkalium abgegossen und nach erfolgtem Erkalten die dann entstandenen Krystalle herausgenommen und durch Eindampfen der Mutterlauge noch mehr derselben gewonnen. Das Kaliumsalz liess sich von Resten des in Wasser viel leichter löslichen K Br durch einige Krystallisationen so vollständig befreien, dass Silbersolution keine Trübung mehr in seiner verdünnten Lösung hervorbrachte. Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung $C^3H^2BrO^2.K$. Es sind prächtige Blätter, welche sich unter dem Mikroskop als aus Nadeln bestehend erwiesen[2]).

Das erhaltene Salz (27 Grm.) wurde in Wasser gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt und dann mit Aether ausgeschüttelt. Dieser hinterliess beim Verdampfen eine feste krystallinische Masse (12 Grm.), welche nach 2-maligem Schmelzen mit wenig Wasser und Pressen völlig rein und weiss zurückblieb und aus schönen rechtwinkligen mikroskopischen Säulen bestand. Sie riecht propionsäureartig und besitzt die Haut reizende Wirkung. Den Schmelzpunkt fanden wir bei 69—70°. Den Siedepunkt konnten wir nicht

---

[1]) Annalen der Chemie u Pharm. 166. S. 3.

[2]) Dies Salz scheint nach dem Resultate der Analysen in unreinem Zustande schon von G. Münder und dem Einen von uns erhalten worden zu sein bei dem Versuche, das Kaliumsalz der β-Bibrompropionsäure durch Sättigen der Säure mit Kalihydrat zu gewinnen (G. Münder Inaug-Diss. Göttingen 1872).

bestimmen, weil sie beim Versuch der Destillation sich völlig zersetzte. Unter HBr-Entwicklung verdickte sie sich plötzlich, es hörte die Destillation auf, der Inhalt des Retörtchens verkohlte theilweise, und nach dem Erkalten war der weissgebliebene Antheil in eine in Wasser unlösliche Gallerte verwandelt. Dies Verhalten erinnert sehr an das bei anderen ungesättigten Verbindungen, speciell dem Acrylsäure-Allyläther beobachtete [1]).

Die Reaction, welche von der β-Bibrompropionsäure zur Monobromacrylsäure führt, wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\underset{\beta\text{-Bibrompropionsäure.}}{C^3H^4Br^2O^2} + 2KOH = \underset{\text{Monobromacrylsaures Kali.}}{C^3H^2BrO^2.K} + KBr + 2H^2O$$

und wir glauben, dass die folgenden Structurformeln sich durch die weiteren Untersuchungen bestätigen werden:

$$\begin{matrix} CH^2Br \\ CHBr \\ COOH \end{matrix} + 2KOH = \begin{matrix} CH^2 \\ CBr \\ COOK \end{matrix} + KBr + 2H^2O$$

denn es entsteht aus der α-Bibrompropionsäure, wie in der folgenden Abhandlung näher ausgeführt ist, mit Kali ebenfalls eine bei 69—70° schmelzende Säure, was, wenn die Identität der beiden Säuren sich bestimmt herausstellt, den Parallelismus zwischen

β-Bibrompropionsäure und Propylenbromür
α-Bibrompropionsäure und Methylbromacetol
Bromacrylsäure und Brompropylen

feststellen wird.

Ferner aber wären alle diese so evidenten Beziehungen unmöglich, wenn nicht die Carboxylgruppe in der β-Bibrompropionsäure und folglich der Acrylsäure existirte, und demnach würde hierdurch die Existenz dieser Gruppe in der Acrylsäure von neuem bewiesen.

Die Monobromacrylsäure verbindet sich mit HBr, beim Erhitzen derselben mit rauchender Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100°, und die entstehende Säure ist nach Krystallform [2]) und Schmelzpunkt (63—64°) identisch mit der Säure, von der wir ausgegangen sind, so dass die umgekehrte Reaction oder

$$\underset{\text{Monobromacrylsäure.}}{C^3H^3BrO^2} + HBr = \underset{\beta\text{-Bibrompropionsäure.}}{C^3H^4Br^2O^2}$$

stattgefunden hat.

Universitäts-Laboratorium in Göttingen.

---

[1]) Caspary (Inaug.-Diss.), Göttingen 1873.

[2]) Die Winkel der rhombischen Täfelchen erwiesen sich beim Messen unter dem Mikroskop als identisch mit denen, welche wir an einer Probe ursprünglicher β-Bibrompropionsäure beobachteten, nämlich 66—67° und 112—113°.

152. O. Philippi und B. Tollens: Ueber die aus Propionsäure zu erhaltende α-Bibrompropionsäure.

(Eingegangen am 7. April; verlesen in der Sitzung von Herrn Wichelhaus.)

Das Studium isomerer Körper, besonders der durch Substitution aus derselben Substanz entstehenden gleichzusammengesetzten Derivate hat ausser Erforschung der physikalischen und chemischen Eigenschaften derselben den Zweck, die Anordnung der darin enthaltenen kleineren Gruppen, sowie der sie bildenden Atome aufzuklären und zu prüfen, ob die Zahl und die Art der entstandenen Produkte mit den von der Theorie angegebenen übereinstimmt und auf diese Weise letztere zu bestätigen.

Von der Propionsäure leiten sich theoretisch 3 zweifach gebromte Derivate $C^3H^4Br^2O^2$ ab, nämlich

I.	II.	III.
$CHBr^2$	CH^2Br	CH^3
CH^2	CH^2Br	CBr^2
$COOH$	$COOH$	$COOH$

doch war bislang nur eine Bibrompropionsäure aus der Propionsäure erhalten worden, nämlich die von Friedel u. Machuca[1]) hergestellte Bibrompropionsäure; zu entscheiden, welche dieser Formeln ihr gehört, war unmöglich, da nähere Angaben über Zersetzungserscheinungen derselben fehlten. Nur ergab sich, dass die Formel I ausgeschlossen werden musste, daraus, dass Bibrompropionsäure aus Monobrompropionsäure durch weitere Substitution entsteht, und in letzterer das Bromatom mit dem der Carboxylgruppe nächsten C-Atom verbunden ist, folglich auch in der Bibrompropionsäure wenigstens 1 Br an diesem C-Atome befindlich sein muss. Andererseits ist von dem Einen von uns, in Gemeinschaft mit G. Münder[2]) durch Oxydation des Allylalkoholbromürs oder des Bibrompropylalkohols eine Säure von der Zusammensetzung der von Fr. und M. erhaltenen hergestellt worden, ohne dass nach den vorhandenen Daten ein sicherer Ausspruch über Identität oder Isomerie möglich war, doch haben Münder und T. die Säure aus Allylalkohol als β-Bibrompropionsäure von der α-Säure von Friedel und Machuca unterschieden.

Da die β-Säure, wie näher angegeben, (l. c.) die Formel II besitzt, so ist die α-Säure, falls sie als nicht identisch mit der β-Säure sich erweist, nach der Formel III constituirt, oder die beiden Brom-

[1]) Annalen der Chem. und Pharm. Suppl. 2. S. 70.

[2]) Nachrichten v. d. G. A. 1872, S. 428. G. Münder, Inaug.-Diss., Göttingen 1872.

atome sind mit demselben C-Atome verbunden und zwar mit dem der Carboxylgruppe am nächsten.

Zur Entscheidung der Richtigkeit dieser Schlüsse haben wir grössere Mengen Bibrompropionsäure nach den Angaben von Fr. und M. dargestellt, indem wir Propionsäure mit 2 Atomen Brom erst in Monobrompropionsäure und diese darauf in Bibrompropionsäure verwandelten, welche beim Oeffnen der Röhren erstarrte. Zur Entfernung der HBr wurde die Säure im Wasserbade erhitzt und nach dem Erkalten wiederholt abgepresst. Die reine Säure ist wenig hygroscopisch, dagegen die rohe ungemein, so dass wir die Reinigung wohl auch durch ein einige Zeit dauerndes Exponiren der Säure auf einem Trichter in feuchter Luft ausführten, indem dann die Verunreinigungen Wasser anzogen und von der rein und weiss auf dem Trichter zurückbleibenden Säure abflossen. Durch die Analyse wurde die Formel $C^3H^4Br^2O^2$ bestätigt.

Die reine α-Bibrompropionsäure bildet bei langsamem Erstarren sehr schöne, rechtwinklige mikroskopische Tafeln, welche durch Abstumpfung quadratischer Oktaeder entstanden sind, denn man findet zuweilen letztere sowie alle Zwischenstufen.

Diese von M. und T. schon beobachtete Krystallform unterscheidet die α-Säure sehr bestimmt von der β-Säure aus Allylalkohol und noch mehr der Umstand, dass, während in einer geschmolzenen Probe einer der beiden Säuren ein Stäubchen derselben Substanz ein sehr rasches Krystallisiren veranlasst, im Gegentheil auf Zusatz eines Stäubchens der Säure von anderem Ursprunge nicht nur keine Krystallisation eintritt, sondern sich die hinzugebrachte Probe verflüssigt und auch nach erfolgtem Erstarren der übrigen Portion der Säure an ihrer Stelle ein Tröpfchen Flüssigkeit hinterlässt.

Den Schmelzpunkt der α-Säure fanden wir, wie Münder und T. bei 61°, während Friedel und Machuca 65° angeben. Er unterscheidet sich demnach nur wenig von dem der β-Säure (63—64°). Ein geschmolzenes Gemenge gleicher Gewichte beider Säuren blieb flüssig und bildete erst nach mehreren Wochen schöne mikroskopische Würfel, welche im Gegensatze zu der reinen Säure so zerfliesslich waren, dass wir ihren Schmelzpunkt nicht haben bestimmen können.

Die α-Bibrompropionsäure siedet etwas niedriger als die β-Säure, denn sie beginnt bei 200° unter geringer Zersetzung überzugehen und bei 220—221° bleibt der Siedepunkt bis zu Ende constant, während bei Destillation der β-Säure das Thermometer auf 240° steigt und bedeutendere Zersetzung eintritt. Aehnliche Siedepunktsdifferenzen zeigen die Aether beider Säuren (s. u.).

Auf's Schärfste unterscheiden sich jedoch die beiden Säuren durch ihr Verhalten gegen nascirenden Wasserstoff; denn, während die β-Bibrompropionsäure beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure Acryl-

säure[1]) liefert, entsteht aus α-Bibrompropionsäure bei 12-stündigem Behandeln mit Zink und Schwefelsäure Propionsäure: Nach beendeter Reaction haben wir diese durch Destillation abgeschieden, und durch Behandeln mit Bleiglätte und nachheriges Durchleiten von Kohlensäure, Abdampfen und Verdunsten über Schwefelsäure in propionsaures Bleioxyd übergeführt, welches genau passende Zahlen ergeben hat. Es bildete Nadeln, welche dem acrylsaurem Bleioxyd ähnlich, jedoch breiter waren. Da dieses Salz als Gummi beschrieben wird (s. z. B. Linnemann[2]), so haben wir durch Behandeln von reiner Propionsäure mit Bleioxyd dasselbe dargestellt und analysirt, und auch hier gefunden, dass es zwar schwierig aber vollständig krystallisirt.

Neue Unterschiede der beiden Bibrompropionsäuren haben sich bei Vergleichung der Salze ergeben. Während diejenigen der β-Säure zwar gut krystallisiren, aber sich durch die geringste Temperaturerhöhung zersetzen, so dass das Bariumsalz von M. und T. gar nicht, das Strontiumsalz kaum, und nur das Calciumsalz in zur vollständigen Analyse genügender Menge hatte erhalten werden können, so lassen sich die entsprechenden Salze der α-Säure mit grosser Leichtigkeit durch Sättigen einer weingeistigen Säurelösung mit den betreffenden Carbonaten oder Hydraten darstellen. So haben wir das Calcium- und Bariumsalz bereitet, und ferner den Aethyläther, welche alle analysirt sind.

Das Calciumsalz $\alpha(C^3H^3Br^2O^2)^2Ca + 2H^2O$ bildet schön seidenglänzende Nadeln, welche bei 90° alles Wasser verlieren.

Das Bariumsalz $\alpha(C^3H^3Br^2O^2)^2Ba + 9H^2O$ bildet ähnliche Nadeln, welche an der Luft verwittern und bei 90° alles Wasser verlieren.

Der Aethyläther $\alpha(C^3H^3Br^2O^2.C^2H^5$ wurde auf gewöhnliche Weise durch Einleiten von Salzsäure in eine Lösung von 15 Grm. α-Säure in 8 Grm. Alkohol erhalten, und bildet ein campherartig riechendes Liquidum von 190—191° Siedepunkt und 1.7536 spec. Gew. bei 12°. Er siedet also 22° niedriger als der entsprechende Aether der β-Säure (210—214°). Dies entspricht fast der Differenz, welche zwischen den Siedepunkten des Propylenbromürs und des Methylbromacetols liegt und bestätigt die letzteren Verbindungen analoge Structur der beiden Säuren.

CH^2Br		CH^3
⋮		⋮
$CHBr$		CBr^2
⋮		⋮
CH^3		CH^3
Propylenbromür		Methylbromacetol
Siedepunkt 142	Diff. 27°	Siedepunkt 115°.

[1]) Nachrichten v. d. G. A. 1872. S. 385. Diese Berichte 1871. S. 806.
[2]) Ann. der Chem. u. Pharm. 160, S. 222.

$$\begin{array}{c} CH^2Br \\ \vdots \\ CHBr \\ \vdots \\ COO.C^2H^5 \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH^3 \\ \vdots \\ CBr^2 \\ \vdots \\ COO.C^2H^5 \end{array}$$

β-Bibrompropionsäure Aether Siedep. 210—214° Diff. 22° | α-Bibrompropionsäure Aether Siedep. 190—191°.

Der Zusammenhang beider Säuren würde noch evidenter werden, wenn es gelänge, von der β-Säure zur α-Säure zu gelangen, oder umgekehrt, oder nur aus beiden dieselbe einfache Verbindung zu erhalten, wie z. B. aus Propylenbromür und Methylbromacetol durch Verlust von HBr dasselbe Brompropylen oder C^3H^5Br entsteht. In der That haben wir durch Kochen der α-Bibrompropionsäure mit Kali in alkoholischer Lösung ein krystallisirtes Kaliumsalz erhalten, aus welchem durch Ausschütteln der mit Schwefelsäure versetzten Lösung mit Aether eine bei 69—70° schmelzende Säure gewonnen wurde, welche voraussichtlich identisch mit der aus β-Säure bereiteten sein wird (s. vor. Abh.). Es geht die Reaction bei der α-Säure jedoch viel schwieriger von Statten, als bei der β-Säure, so dass wir bei der Wichtigkeit des Gegenstandes uns ein bestimmtes Urtheil bis zur Gewinnung grösserer Mengen Monobromacrylsäure vorbehalten.

Universitäts-Laboratorium in Göttingen.

In dem mir soeben zugegangenen Hefte 6 und 7 dieser Berichte lese ich S. 316, dass Kekulé und Rinne nachgewiesen haben, dass das Allylcyanür die Structur $\begin{array}{c} CH_3 \\ \vdots \\ CH \\ \vdots\vdots \\ CH \\ \vdots \\ CN \end{array}$ besitzt, dass also wider Erwarten mittelst Cyankalium die Allylgruppe $\begin{array}{c} CH_2 \\ \vdots\vdots \\ CH \\ \vdots \\ CH_2 \end{array}$ in $\begin{array}{c} CH_3 \\ \vdots \\ CH \\ \vdots\vdots \\ CH \end{array}$ umgewandelt ist.

Es ist also dieselbe Umsetzung hier eingetreten, welche wir in in unserer Abhandlung vermuthungsweise hinstellten, und wird in Folge dessen auch für die Einwirkung von Natrium und Silber auf Allyljodür die gleiche Umsetzung fast zur Gewissheit erhoben, besonders, indem dann die oben besprochenen Siedepunktsanomalien ebenfalls wegfallen.

Somit sind die letzten Zweifel in Hinsicht der Allylfrage beseitigt, und während das Allyljodür $\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_2\,J \end{array}$ bleibt, wird die Lagerung von Diallyl durch $\begin{array}{ccc} CH_2 & & CH_2 \\ | & & | \\ CH & & CH \\ \| & & \| \\ CH & \cdots & CH \end{array}$, diejenige des Methyl-Allyl durch $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array}$ ausgedrückt.

Göttingen, 4. Mai 1873. B. Tollens.

---

153. J. A. Groshans: Ueber die Natur der Elemente (nicht zerlegter chemischer Körper).

(Vierter Auszug aus meiner Abhandlung in den *„archives neerlandaises"* B. VI 1871 und B. VIII 1873, nebst neueren Bemerkungen.)

(Eingegangen am 18. April; vorgelegt in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

1) Bevor ich an dieser Stelle noch einige Mittheilungen mache, welche sich an die von 1872 anschliessen sollen, will ich einen kleinen Irrthum berichtigen, der sich in meine früheren Angaben eingeschlichen hat.

Derselbe liegt darin, dass ich die Dichten der Körper entweder in Dampfform oder im flüssigen Zustande bei den Siedepunkten vergleiche und nicht bei 0°, wie fälschlich durch einen Druckfehler oder irgend ein anderes Versehen angegeben wurde.

2) Während die Siedepunkte dem Druck von 0.^{m}760 entsprechen, nenne ich entsprechende Temperaturen diejenigen, welche für zwei Körper einem gemeinsamen, von 0.^{m}760 verschiedenen Druck entsprechen.

3) Das Gesetz der entsprechenden Temperaturen habe ich in diesen Berichten (V, S. 627) nachgewiesen.

4) Als entsprechende Temperaturen lassen sich für zwei Körper von denselben Siedepunkten gleiche Temperaturen betrachten.

5) Die Dichten der flüssigen Körper kann man bei allen entsprechenden Temperaturen vergleichen.

6) Sind die Dichten d und d' zweier flüssigen Körper proportional den Atomzahlen n und n', so hat man:

$$\frac{d}{d'} = \frac{n}{n'},$$

woraus folgt:

$$\frac{n}{d} = \frac{n'}{d'} = K.$$

Man kann also, anstatt die Dichten zweier Körper zu vergleichen, es mit den Constanten K und K' für dieselben thun, was oft bequemer ist.

7) Ich will hier an einige Sätze erinnern, welche ich früher zu begründen versucht habe:

Für zwei Körper, deren (empirische) Formeln sich ähneln, sind die Werthe von K gleich.

Für zwei Körper, die aus zwei verschiedenen homologen Reihen entnommen wurden, sind die Werthe von K und K' proportional den Zahlen m und m', welche die Stellung angeben, die der betreffende Körper in seiner Reihe inne hat.

Für viele Körper gilt:

$$m = \frac{q}{2},$$

wenn q die Anzahl der Wasserstoffatome, vermehrt um diejenige der Atome Cl, Br, J oder NO_2, vorstellt, welche in den Formeln auftreten können.

Diese Formel lässt sich auf alle in vorliegender Mittheilung aufgeführten Körper anwenden.

8) Der Oxalsäureäther $C_6H_{10}O_4$ siedet bei 186° (Kopp); der Amylvaleriansäureäther $C_{10}H_{20}O_2$ hat einen (theoretischen) Siedepunkt gleich 188° (Kopp); man wird also die Dichten dieser beiden Körper sowohl bei s^0 (den Siedepunkten), als auch bei 0° vergleichen können.

	n	d, Kpp.	K,	K, [1])
$C_6H_{10}O_4$	20	1.1036	18.2	22.8
$C_{10}H_{20}O_2$	32	0.8793	36.4	45.4

9) In den folgenden Beispielen ist die Anzahl der Wasserstoffatome für zwei oder mehrere Körper dieselbe, oder die Mengen Wasserstoff (und folglich die Werthe von K) stehen auch wohl in dem Verhältnisse, welches am leichtesten fest zu halten ist, nämlich von 1 zu 2.

Selbstverständlich habe ich mich mit einer annähernden Uebereinstimmung in den Temperaturen begnügen müssen.

Einige Formeln enthalten Schwefel, einen Körper, der gleich dem Sauerstoff ohne Einfluss auf den Stellungsindex m ist. Er besteht aus zwei Atomen ($a = 32$), wovon ich mich durch die Methode der Dampfdichten überzeugt habe.

---

[1]) Berichte V, S. 757.

Beispiele.

		s	t	dt	n	Kt
1.	C_3H_6O Aceton	56	0°	0.8144 (Kopp)	10	12.3
	$C_5H_{12}O$ Pseudopropyläthyläther	54.5	0°	0.7447 (Morkownikoff)	18	24.2
2.	$C_2H_6S_2$ Zweifach Schwefelmethyl	114	0°	1.064 (Cahours)	12	11.3
	$C_5H_{12}S$ Amylmercaptan	120	0°	0.8548 (Kopp)	19	23.4
	$C_6H_{12}O_2$ Buttersaures Aethyl	112	0°	0.9019 (Pierre)	20	22.2
3.	$C_3H_6O_2$ Essigsaures Methyl	55	0°	0.9562 (Kopp 1847)	11	11.3
			0°	0.9328 (Kopp 1845)		11.8
			0°	0.8668 (Pierre)		12.7

Es zeigt sich hier ein nicht gerade seltenes Beispiel (es giebt noch treffendere) von der Unsicherheit, welche oftmals in Betreff der physikalischen Eigenschaften sehr bekannter Körper herrschen kann, und von den grossen Unterschieden in den Ergebnissen der Experimente sowohl verschiedener Forscher, als auch desselben zu verschiedenen Zeiten.

Indem ich über dergleichen verschiedenartige Angaben und über so viele andere (noch unbekannte) Ursachen nachdachte, welche auf die Siedepunkte und die Dichten von Einfluss sind, kam ich darauf, zuweilen bei gewöhnlicher Temperatur Körper unter einander zu vergleichen, deren empirische Formeln sich ähneln, aber deren Siedepunkte um 10°, um 20°, oder selbst um eine viel grössere Zahl von Graden abweichen. Auf diese Weise erhielt ich noch sehr oft interessante Uebereinstimmungen, was einer Art von Kompensation aller störenden Ursachen zugeschrieben werden mag.

		s	t	dt	n	Kt
4.	$C_3H_6O_2$ Propionsäure	137 (Kpp. Theor.)	0°	1.016 (Kopp)	11	10.8
	$C_5H_{12}O$ Amylalkohol	135 (Kpp. Theor.)	0°	0.8248 (Kopp 1855)	18	21.8
5.	$C_5H_{12}O_2$ Amylglycol	177 (Wurtz)	0°	0.987 (Wurtz)	19	19.2
	$C_7H_{12}O_4$ Zweifach essigsaures Propylglycol	186 (Wurtz)	0°	1.109 (Wurtz)	23	20.7

		s	t	dt	n	Kt
6.	$C_4 H_8 O_2$ Buttersäure	162 (Linnemann)	14°	0.9601 (Linnemann)	14	14.6
	$C_8 H_{16} O_2$ Buttersaures Aethyl	165 (Linnemann)	12°	0.8760 (Linnemann)	26	29.7
	$C_7 H_{16} S$ Schwefelamyläthyl	158	0°	0.852 (Saytzeff)	25	29.3
7.	$C_3 H_8 O$ Propylalkohol	97 (Linnemann)	15°	0.8066 (Linnemann)	12	14.9
	$C_4 H_8 O_2$ Essigsaures Aethyl	74	16°	0.8927 (Kopp)	14	15.7
	$C_4 H_8 O$ Methyläthylketon	81 (Frankland)	13°	0.8125 (Frankland)	13	16.0
8.	$C_7 H_{14} O$ Methylamylketon	144 (Popoff)	0°	0.828 (Popoff)	22	26.6
	$C_7 H_{14} O_2$ Valeriansaures Aethyl	131	0°	0.8829 (Kopp)	23	26.0
9.	$C_7 H_{14} O_2$ Heptylsäure	223 (Franchimont)	24°	0.9212	23	25.0
	$C_8 H_{14} O_4$ Bernsteinsaur. Aethyl	217 (Kopp)	25°	1.0475	26	24.8
10.	$C_9 H_{18} O$ Valeron	181 (Schmidt)	20°	0.833 (Schmidt)	28	33.6
	$C_9 H_{18} O_2$ Heptylsaures Aethyl	187 (Franchimont)	24°	0.874 (Franchimont)	29	33.2
	$C_8 H_{18} S$ Schwefelbutyl	180 (Saytzeff)	0°	0.849 (Saytzeff)	28	33.0

10) Vergleicht man aus verschiedenen Zusammenstellungen von Beispielen entnommene Körper, welche dieselbe Anzahl von Wasserstoffatomen enthalten, aber bei sehr verschiedenen Temperaturen sieden, so zeigt sich deutlich, dass die Werthe von K fallen, wenn die Siedepunkte steigen:

Nummer der Beispiele		s	K
1.	$C_3 H_6 O$ Aceton	56	12.3
2.	$C_2 H_6 S_2$ Zweifach Schwefelmethyl	114	11.3
4.	$C_3 H_6 O_2$ Propionsäure	137	10.8
8.	$C_7 H_{14} O$ Methylamylketon	144	26.6
9.	$C_7 H_{14} O_2$ Heptylsäure	223	25.0
7.	$C_4 H_8 O_2$ Essigsaures Aethyl	74	15.7
6.	$C_4 H_8 O_2$ Buttersäure	162	14.6

Der Grund ist leicht zu ersehen; da die Werthe von K gleich den Siedepunkten sind, so muss

$$K = \frac{n}{d}$$

wachsen, wenn die gewöhnliche Temperatur der Siedetemperatur näher liegt.

Rotterdam, den 15. April 1873.

---

154. J. A. Groshans: Ueber die Natur der Elemente (nicht zerlegter chemischer Körper).

(Fünfter Auszug aus einer Abhandlung in den „*archives neerlandaises*" Bd. VI 1872 und Bd. VIII 1873, nebst neueren Bemerkungen.)

(Eingegangen am 26. April.)

(Vorgelegt in der Sitzung von Herrn Wichelhaus.)

1) Die vorliegende Mittheilung soll sich auf die Betrachtung der physikalischen Eigenschaften einer besonderen Körpergruppe beschränken.

Alle Formeln dieser Gruppe gleichen sich. Es giebt erstlich zwei bekannte Aether $C_8 H_8 O_2$ und $C_8 H_8 O_3$ (benzoësaures und salicylsaures Methyl), ferner das Toluol $C_7 H_8$ und Anisol $C_7 H_8 O$ und endlich sechs Substitutionsproducte (wahre oder nur scheinbare) dieser beiden letzteren Körper.

2) Ich werde nachweisen, dass diese 10 Körper folgende Eigenschaften besitzen:

Bei den bezüglichen Siedepunkten (oder bei entsprechenden Temperaturen) sind die Dichten dieser Körper, sowohl in Dampfform als auch im flüssigen Zustande, ausgesprochenermaassen den Atomzahlen oder Siedepunktsäquivalenten proportional.

Wenn n die Anzahl von Atomen eines Körpers

$$C_p H_q O_r S_t Cl_u Br_v$$

ist (mehrere der Ausdrücke r, t, u und v sind für einzelne Körper, um die es sich handelt, gleich 0), so hat man:

$$n = p + q + r + 2t + 4u + 9v.$$

Dichten im flüssigen Zustande.

		s^0 beob.	t	dt	n	$K = \frac{n}{dt}$
1.	$C_7 H_8$	108 (Noad).	15	0.856 (Berthelot: *traité.*)	15	17.52
2.	$C_7 H_8 O$	152	15	0 991 (Berthelot: *traité.*)	16	16.15
3	$C_7 H_7 Cl$	164 (Limpricht.)	14	1.080	18	16.67
4.	$C_7 H_7 Br$	179 (Fittig.)	21	1.409	23	16.32
5.	$C_7 H_8 S$ Benzylsulfhydrat.	194 5 (Mürckher.)	20	1.058	17	16.06
6.	$C_8 H_8 O_2$	198.5 (Dumas und Peligot.)	0	1.103 (Kopp.)	18	16.33
7.	$C_7 H_7 Cl O$	201 (S. Henry.)	9	1.182	19	16.08
8.	$C_7 H_6 Cl_2$	206 (Kekulé: Lehrbuch.)	16	1.295	21	16.22
9.	$C_7 H_7 Br O$	220 (S Henry.)	9	1.494	24	16.06
10.	$C_8 H_8 O_3$	223 (Kopp.)	0	1.197 (Kopp.)	19	15.87

3) Ich habe die Körper nach den beobachteten Siedepunkten geordnet, um zu erweisen, dass im Allgemeinen (wie es auch sein sollte) ein kleinerer Werth von K einem höheren Siedepunkte entspricht und umgekehrt.

Im Allgemeinen ist dt von denselben beobachtet worden, die s beobachteten.

4) In der folgenden Tabelle bedeutet d die Dichte der Körper

Dampfdichten.

		s beobach.	a	d beobachtet	n	s berechn.
1.	$C_7 H_8$	108	92	15 01	15	108.6
2.	$C_7 H_8 O$	152	108	15.69	16	146 6
3.	$C_7 H_7 Cl$	164	126.5	18 00	18	163.9
4.	$C_7 H_7 Br$	179	171	23.52	23	189.2
5.	$C_7 H_8 S$	194.5	124	16.49	17	180.4
6.	$C_8 H_8 O_2$	198.5	136	17 97	18	196 9
7.	$C_7 H_7 Cl O$	201	142.5	18.69	19	193.2
8.	$C_7 H_6 Cl_2$	206	161	20.89	21	203.6
9.	$C_7 H_7 Br O$	220	187	23.58	24	211.4
10.	$C_8 H_8 O_3$	223	152	19.05	19	224.3

in Dampfform bei den Siedepunkten. Die gemeinsame Einheit ist $\frac{1}{3}$ der Dampfdichte des Wassers bei 100°. d wurde nach der Formel

$$d = 62.167 \cdot \frac{a}{273 + s}$$

berechnet, worin a das Atomgewicht vorstellt.

5) Wenn für zwei Körper die Dampfdichten den Dichten im flüssigen Zustande bezüglich proportional sind, so haben diese beiden Körper, was ich ein gleiches reducirtes Volum genannt habe.

6) Diese Thatsache, welche sich so häufig zeigt, scheint mir eine gewisse Aufmerksamkeit zu verdienen, und aus diesem Grunde will ich hier einige Beobachtungen darüber vorlegen.

7) Für zwei Körper mit gleichem reducirten Volum sind die specifischen Volume im flüssigen Zustande proportional den um 273 vermehrten Siedepunkten s und s'

$$\frac{vs}{vs'} = \frac{273 + s}{273 + s'}$$

Wäre $s = s'$, so würden die beiden Volume einander gleich sein. Deshalb vergleiche ich die beiden Volume dem eines (gedachten) Körpers, der bei 0° sieden sollte. Auf die Weise ergiebt sich

$$vs \cdot \frac{273}{273 + s} = vs' \cdot \frac{273}{273 + s'} = vr = \text{Constante.}$$

Für die zehn Körper der Tabellen kennt man vs nur für $C_7 H_8$, $C_8 H_8 O_2$ und $C_8 H_8 O_3$.

		s beobachtet	vs	vr	ds	n	$K = \frac{n}{ds}$
1.	$C_7 H_8$	108	120.1	86.1	0.7660	15	19.58
2.	$C_8 H_8 O_2$	198.5	149.9	86.8	0.9037	18	19.84
3.	$C_8 H_8 O_3$	223	156.6	86.2	0.9706	19	19.57

Man kann indessen aus den Zahlen der beiden Tabellen schliessen, dass die anderen Körper ein reducirtes Volum haben, welches gleich dem beobachteten jener drei ist.

8) Setzen wir voraus, man nehme ein Liter Flüssigkeit jedes der zehn Körper bei der Siedepunktstemperatur, und man führe die Flüssigkeit in Dampf über, so wird jedes Liter dieser verschiedenen Körper eine genau gleiche Zahl von Litern Dampf (ungefähr 260) bei 0.^{m}76 Dr. und 5° erzeugen.

9) Ich nenne entsprechende Körper aus zwei verschiedenen homologen Reihen diejenigen, für welche $m = m'$ ist.

Für viele homologe Reihen haben die entsprechenden Körper dieselben reducirten Volume, die in derselben Ordnung auf einander

folgen. Alle diese reducirten Volume nicht entsprechender Körper hängen unter sich durch folgende Formel zusammen:

$$\frac{vr}{vr'} = \frac{\sqrt{m}}{\sqrt{m'}}$$

woraus folgt:

$$\frac{vr}{\sqrt{m}} = \text{Const.}$$

Zum Beispiel findet man in der Reihe der Aether von der Formel $C_n H_{2n} O_2$ (für welche $m = \frac{2n}{2} = n$ ist):

	vs	m	$\frac{vr}{\sqrt{m}}$
$C_3 H_6 O_2$	70.8	3	40.9
$C_4 H_8 O_2$	84.4	4	42.2
$C_5 H_{10} O_2$	95.3	5	42.6
$C_6 H_{12} O_2$	105.3	6	43.0

Die Mengen der Liter Dampfes, welche ein Liter Flüssigkeit zweier Körper aus einer gleichen Reihe bei $0^m.76$ Dr. und den Siedepunkten hervorbringt, können also durch die Formel

$$\frac{li}{li'} = \frac{\sqrt{m'}}{\sqrt{m}}$$

ausgedrückt werden, woraus sich ergiebt:

$$li \,.\, \sqrt{m} = \text{Const.}$$

(li die Anzahl der Liter).

10) Denkt man sich jedes Liter Flüssigkeit (der 10 Körper) in einen cylindrischen Raum eingeschlossen, in welchem ein beweglicher Kolben auf und ab geht, der durch einen äusseren Druck im Gleichgewicht gehalten wird, welcher dem inneren der Dämpfe stets gleich ist, so lassen sich aus der nothwendigen Gleichheit der flüssigen und der gasförmigen Volume bei allen entsprechenden Temperaturen mehrere Folgerungen betreffs der physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeiten und Dämpfe ziehen.

11) Die Dampfvolume zweier verschiedener Körper werden beide grösser oder kleiner, wenn sich die Temperaturen s und s' zu ändern beginnen; aber wenn der innere Druck im einen Cylinder stets gleich dem im andern ist, so werden die beiden Gasvolume einander gleich bleiben. Aus dieser Gleichheit der Gasvolume leitet sich das Gesetz der entsprechenden Temperaturen ab:

$$\frac{273 + s}{273 + s'} = \frac{273 + t}{273 + t'}$$

12) Ebenso werden die flüssigen Volume einander bei allen entsprechenden Temperaturen gleich bleiben; folglich werden die Ausdehnungen und Zusammenziehungen für ungleiche Temperaturintervalle gleich sein. Diese Intervalle stehen zu einander in einem Verhältniss, welches folgende Formel ergiebt:

$$\frac{\text{int}}{\text{int}'} = \frac{273 + s}{273 + s'}$$

13) Die dieser Abhandlung gestreckten Grenzen erlauben mir nicht, diese Bemerkungen fortzusetzen.

14) Man hätte alle in den Paragraphen 5 bis 12 enthaltenen Beobachtungen anstellen können, ohne die Bemerkungen, welche ich über die Beziehungen der Dichten von Dämpfen und Flüssigkeiten mit den Atomzahlen von C, H, O oder der anderen Elemente veröffentlicht habe, in Betracht zu ziehen oder auch nur zu kennen.

15) Nehmen wir an, man hätte die Thatsache bemerkt, dass je ein Liter von zehn verschiedenen Flüssigkeiten eine gleiche Anzahl (von 260) Litern Dampf bei $0^m.76$ Dr. und 5^0 hervorbrächte, und dass die chemischen Formeln dieser Körper unter einander eine grosse Aehnlichkeit aufwiesen (ein Umstand, der hauptsächlich dazu beigetragen hätte, sie wählen zu lassen, um ihre physikalischen Eigenschaften zu vergleichen), hätten dann diese einfachen Wahrnehmungen nicht gleich einem deutlichen Fingerzeige darauf hingewiesen, dass man, um bei den Siedepunkten Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften von Körpern und ihrer atomistischen Zusammensetzung aufzufinden, mit einander gleiche Volume Flüssigkeit und gleiche Volume Dampf vergleichen muss, bei Temperaturen, die zwar ungleich sind, doch einem gemeinsamen Druck entsprechen, und nicht atomistische Mengen, die ungleiche specifische Volume erzeugen?

16) Nun unterscheiden sich aber gleiche Volume durch ihre Dichten; bei $0^m.76$ Dr. und 0^0 haben die gleichen Gasvolume den Atomgewichten proportionale Dichten; bei $0.^m76$ Dr. und 5^0 müsste man etwas Anderes zu finden erwarten.

17) Ich habe zu erweisen gesucht, dass unter diesen Umständen für Körper von der Formel $C_p H_q O_r$ die Dichten im flüssigen Zustande, sowie die in Dampfform beide den Summen $(p + q + r)$ bezüglich proportional sind.

Aus dieser Thatsache schloss ich, dass C, H und O einfache Körper, wahre Elemente sind.

Für die anderen (sogenannten) Elemente folgerte ich, dass sie als solche nicht anerkannt werden dürften, ehe sie nicht diese Probe bestanden hätten, das heisst, dass sie die Dichten der Dämpfe oder Flüssigkeiten bei entsprechenden Temperaturen nur um eine einzige Einheit vermehren, wie C, H und O.

Das ist fast das Gegentheil der Vorstellung, welche sich unsere Vorfahren machten, als sie die Regel aufstellten:

„Jeder Stoff ist für einfach zu erachten, bis die Zusammengesetztheit desselben dargethan ist."

Indess haben sich die Zeiten seitdem geändert.

Hr. H. Kopp äussert sich darüber (Ann. der Chem. u. Pharm. 3. Suppl. 64 u. 65, S. 337) folgendermaassen:

„Inwiefern ein Körper als ein Element zu betrachten sei, ist etwas Relatives, sofern es abhängig ist von . . . . . und von der Zuverlässigkeit der Schlussfolgerungen, welche die theoretische Chemie ziehen kann.

Rotterdam, den 24. April 1873.

---

155. Julius Thomsen: Thermochemische Bestimmung der Affinität des Sauerstoffs zum Schwefel, Selen und Tellur.

(Eingegangen am 19. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In einer früheren Mittheilung (d. Berichte V, 1014) habe ich einige Resultate meiner Untersuchung über die Affinität des Sauerstoffs zum Schwefel gegeben; ich werde nun hier meine Resultate bezüglich Selen und Tellur mittheilen und sie mit jenen vergleichen. Aus den an genanntem Orte mitgetheilten Tafeln findet man für die zwei wichtigsten Oxyde des Schwefels, nämlich für die schweflige Säure und für die Schwefelsäure, folgende Zahlen als Ausdruck für die Affinität

$$(S, O^2, Aq) = 78770^c$$
$$(S, O^3, Aq) = 142404$$
$$(SO^2\ Aq, O) = 63634$$

Meine Untersuchungen über die Oxydation des Selen und Tellurs beziehen sich auf eben dieselben Reactionen.

1. Selen. Zur Bestimmung der Affinität des Sauerstoffs zum Selen in der selenigen Säure wurde eine wässerige Lösung derselben mittelst einer Lösung von Natriumsulfhydrat reducirt. Die Lösung der selenigen Säure wurde zuvor mit 2 Molekül Chlorwasserstoffsäure für jedes Molekül seleniger Säure gemischt, und die Reaction ist alsdann

$$SeO_2\,Aq + 2HCl\,Aq + 2NaSH\,Aq = 2NaCl\,Aq + 2H_2O + 2S + Se.$$

Wenn das Atomgewicht des Selen als 79.4 angenommen wird, ist die Wärme-Entwicklung, welche diesem Processe entspricht,

$$R = (SeO_2 . 2HCl\,Aq, 2NaSH\,Aq) = 73398^c.$$

Nach dem oben Entwickelten wird die calorische Reaction die folgende

$$R = 2(\overline{Na}Aq, HClAq) - 2(\overline{Na}Aq, SH^2) + 2(H^2O) - 2(S, H^2) - (Se, O^2, Aq).$$

Nun ist nach meinen publicirten Versuchen

$$\begin{aligned} \text{No. 14. } (\overline{Na}Aq, HClAq) &= 13740^c \\ \text{- 239. } (NaAq, SH^2Aq) &= 12490 \\ \text{- 505. } (H^2, O) &= 68357 \\ \text{- 508 } (H^2, S) &= 4512 \end{aligned}$$

und es giebt dann die Berechnung

$$(Se, O^2, Aq) = 56792^c:$$

d. h. wenn Selen durch Sauerstoff und Wasser zu einer Lösung von seleniger Säure oxydirt wird, tritt eine Wärme-Entwicklung von 56792^c hervor pr. Atom Selen.

Für die Lösungswärme der selenigen Säure habe ich gefunden

$$(SeO^2, Aq) = -918^c$$

und es wird demnach

$$(Se, O^2) = 57710^c$$

für die Bildung der wasserfreien selenigen Säure aus Selen und Sauerstoff.

Zur Bestimmung der Affinität zwischen Selen und Sauerstoff in der Selensäure wurde eine wässerige Lösung von seleniger Säure mit unterchloriger Säure oxydirt. Die Reaction ist

$$SeO_2Aq + ClOHAq = SeO_3Aq + HClAq.$$

Die calorimetrische Bestimmung hat mir folgenden Werth gegeben

$$R = (SeO^2Aq, ClOHAq) = 29883.$$

Da nach meiner Mittheilung über die Oxydations- und Reductionsmittel die Oxydationsconstante der unterchlorigen Säure 10993^c beträgt, erhält man durch Subtraction dieser Grösse von der gefundenen Zahl den gesuchten Werth

$$(SeO^2Aq, O) = 18890^c.$$

Addiren wir hierzu den Werth für (Se, O^2, Aq), dann erhalten wir

$$(Se, O^3, Aq) = 75682^c.$$

Für die Affinität zwischen Selen und Sauerstoff habe ich demnach folgende Werthe bestimmt

$$\begin{aligned} (SeO^2, Aq) &= -\ 918^c \\ (Se, O^2) &= 57710 \\ (Se, O^2, Aq) &= 56792 \\ (Se, O^3, Aq) &= 75682 \\ (SeO^2Aq, O) &= 18890 \\ (SeO^2, O, Aq) &= 17972 \end{aligned} \Bigg\} \text{Thomsen.}$$

Ich werde gleich diese Zahlen etwas näher besprechen.

2. Tellur. Eine ähnliche Untersuchung wie die eben besprochene habe ich auch über das Tellur durchgeführt. Wegen der Schwierig-

keit, grössere Quantitäten dieses Körpers zu erhalten, habe ich die Versuche mit geringeren Quantitäten, als diejenigen, mit welchen ich gewöhnlich arbeite, durchführen müssen.

Das Hydrat der tellurigen Säure löst sich ohne Wärmetönung in verdünnter Salpetersäure oder Chlorwasserstoffsäure. Eine solche Lösung entspricht demnach bezüglich der Berechnungen dem Hydrat der tellurigen Säure.

Die Lösung der tellurigen Säure in Chlorwasserstoffsäure wurde mittelst Zinnchlorür zu Metall reducirt. Die Reaction kann durch folgende Formel ausgedrückt werden.

$$R = (Te\,O^2\ \ H\,Cl\,Aq,\ 2\,Sn\,Cl^2\,Aq) = 2(Sn\,Cl^2\,Aq,\ O,\ H^2\,Cl^2\,Aq) - (Te,\ O^2,\ H^2\,O)$$

Nun ist nach meinen Versuchen

$$R = 50300^c$$

und nach meinen publicirten Versuchen über die Reductionsmittel

$$(Sn\,Cl^2\,Aq,\ Cl,\ H^2\,Cl^2\,Aq) = 63602^c;$$

es wird demnach der gesuchte Werth

$$(Te,\ O^2,\ H^2\,O) = 76300^c.$$

Ferner wurde eine Lösung von telluriger Säure in Salpetersäure mittelst übermangansauren Kalis oxydirt; es bildet sich dann Tellursäure und Manganhyperoxydhydrat. Die Wärmetönung beträgt für jedes Atom Sauerstoff, welches von der tellurigen Säure aufgenommen wird

$$R = 44440^c.$$

Von dieser Grösse ist nun nach meinem publicirten Untersuchungen über Oxydationsmittel abzuziehen

$$Q = 19865^c;$$

und es resultirt dann in runden Zahlen

$$R - Q = (Te\,O^2\ Aq,\ Cl) = 24600^c.$$

Wird nun diese Grösse zu der oben gefundenen hinzuaddirt, dann resultirt für die Affinität des Tellurs zum Sauerstoff

$$\left.\begin{array}{l}(Te,\ O^3,\ Aq) = 100900^c\\ (Te,\ O^2,\ H^2\,O) = 76300\\ (Te\,O^2\,Aq,\ O) = 24600\end{array}\right\}\ \text{Thomsen.}$$

3. Zusammenstellung der Resultate. Die Resultate, bezüglich Selen und Tellur mit denjenigen, welche ich für Schwefel erhalten habe, zusammengestellt, zeigen ein interessantes Phänomen. Ich werde hier nur die 3 Hauptreactionen betrachten, welche die Bildung der beiden Säuren dieser Körper aus ihren Elementen enthält.

	Schwefel	Selen	Tellur
	R = S	R = Se	R = Te
(R, O^2, Aq)	78770°	56790°	76300°
(R, O^3, Aq)	142400	75680	100900
$(RO^2\ Aq, O)$	63630	18890	24600

Welche von diesen drei Reactionen man nun betrachten will, so wird man finden, dass die Zahlen für Selen kleiner sind, als die entsprechenden für Schwefel; d. h. die Affinität zwischen Sauerstoff und Selen in wässeriger Lösung ist für beide Oxydationsstufen geringer als die entsprechende zwischen Sauerstoff und Schwefel, und ebenfalls geringer als die Affinität zwischen Sauerstoff und Tellur.

Dieses Resultat mag wohl etwas unerwartet kommen; denn man ist geneigt, sich die Affinitätsverhältnisse in den verschiedenen Gruppen von Elementen als regelmässig mit dem Atomgewicht wachsend oder abnehmend zu denken. Ein solches Verhalten tritt auch in der That bei den Wasserstoffverbindungen hervor, denn bei diesen Verbindungen nimmt die Affinität zum Wasserstoff mit der steigenden Atomzahl ab, sie ist für

$$Cl > Br > J.$$

Bei den Sauerstoffverbindungen scheint es aber ganz anders zu sein. Ich habe in meiner letzten Mittheilung über die Affinität des Sauerstoffs zum Chlor, Brom und Jod gezeigt, dass sich die Affinität zwischen Brom und Sauerstoff bedeutend geringer stellt, als diejenige zwischen Chlor und Sauerstoff und ebenfalls geringer, als diejenige zwischen Jod und Sauerstoff, so dass die Affinität zum Sauerstoff für

$$Cl > Br < J.$$

Ganz dasselbe Resultat giebt die Untersuchung über Schwefel, Selen und Tellur; denn auch hier ist die Affinität zum Sauerstoff für

$$S > Se < Te.$$

Es ist wohl bemerkenswerth, dass sowohl in der ersten wie in der zweiten Gruppe von Elementen die beiden ersten Glieder in chemischer Beziehung die grösste Aehnlichkeit haben, dass sie sich aber bedeutend von dem dritten Gliede unterscheiden.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, April 1873.

156. Limpricht: Notizen aus dem chemischen Laboratorium zu Greifswald.

(Eingegangen am 19. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

1. Ueber das Phenanthren.

Im Sommersemester 1872 wurde bei Reinigung eines von E. Schering bezogenen rohen Anthracens ein mit dem Anthracen isomerer, aber schon bei circa 100° schmelzender und mit Pikrinsäure in weingeistiger Lösung sich verbindender Kohlenwasserstoff gewonnen. Die Quantität desselben war zu gering, um ihn einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen. Um dieselbe Zeit erhielt ich von Prof. Otto aus Braunschweig ein Tönnchen fester Kohlenwasserstoffe aus der Fabrik, aus welcher Graebe und Liebermann das Material zur Darstellung des Chrysens und Pyrens bezogen hatten. Diese letztgenannten beiden Kohlenwasserstoffe konnten daraus nur in sehr geringer, Anthracen und die damit isomere bei 100° schmelzende Verbindung in weit grösserer Menge abgeschieden werden. Hr. Hayduk übernahm die Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffs, des Phenanthrens, hat sie aber wieder aufgegeben, weil seitdem dieselbe Verbindung von verschiedenen Chemikern bearbeitet wird. Die von ihm erhaltenen Resultate sind in Kürze die folgenden.

Wegen der leichten Löslichkeit des Phenanthrens auch in kaltem Weingeist empfiehlt es sich, zur Scheidung desselben von den begleitenden Kohlenwasserstoffen das Rohprodukt zunächst wiederholt mit Weingeist auszukochen, die abgegossene Lösung nach dem Erkalten zu filtriren und aus dem Filtrat durch Destillation den Weingeist zu entfernen. Mit dem Destillationsrückstande wiederholt man die Operation so oft, als der Kohlenwasserstoff einen noch weit von 100° abliegenden Schmelzpunkt besitzt, löst ihn dann in heissem Weingeist, vermischt mit einer weingeistigen Pikrinsäurelösung und reinigt die nach 24 Stunden abgeschiedenen rothen Nadeln durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist. Diese Pikrinsäureverbindung endlich liefert bei Zersetzung mit wässrigem Ammoniak das Phenanthren, das aber noch nicht ganz rein zu sein scheint, wie aus den wenn auch nur geringen Schwankungen des Schmelzpunktes hervorgeht. Durch Erwärmen mit wenig chromsaurem Kalium und Eisessig auf dem Wasserbade und Umkrystallisiren das mit Wasser wieder gefällten Phenanthrens aus Weingeist erhält man es rein.

Es krystallisirt zuweilen in ziemlich grossen Krystallblättern, die bei 96° schmelzen und schon bei 100° anfangen zu sublimiren: in Weingeist, Aether, Eisessig, Benzol u. s. w. ist es leicht löslich, und die Lösungen zeigen eine schöne blaue Fluorescenz.

Pikrinsäure-Phenanthren, $C_{14}H_{10}, C_6H_3(NO_2)_3OH$, bil-

det schön gelbe, bei 143° schmelzende Nadeln. Mit nicht ganz reinem Phenanthren dargestellt besitzen sie eine rothe Farbe.

Phenanthrendibromür, $C_{14}H_{10}Br_2$, entsteht beim Vermischen stark abgekühlter Lösungen der berechneten Mengen Phenanthren und Brom in Schwefelkohlenstoff. Wohl ausgebildete vierseitige Prismen, die sich unter Bromwasserstoffentwicklung auch im trocknen Zustande und in gut verschlossenen Gefässen allmälig zersetzen, bei 98° unter Aufbrausen schmelzen und in Bromphenanthren übergehen und dieselbe Zersetzung beim Kochen mit Weingeist und Wasser erleiden. — Bromphenanthren, $C_{14}H_9Br$, krystallisirt aus verdünnter Lösung in dünnen weissen Prismen, die bei 63° schmelzen, scheidet sich aus concentrirter Lösung als ein bald erstarrendes Oel ab; es ist leicht löslich in Weingeist und unzersetzt sublimirbar. Die Lösung in Schwefelkohlenstoff mit Brom vermischt, entwickelt schon bei gewöhnlicher Temperatur Bromwasserstoff und es entsteht Dibromphenanthren, $C_{14}H_8Br_2$, weisse warzenförmig gruppirte Nadeln; beim Erwärmen der Lösung mit Brom bildet sich Tribromphenanthren, $C_{14}H_7Br_3$, feine seidenglänzende Nadeln, die bei 126° schmelzen.

Der Schwefelkohlenstoff, welcher von den Krystallen des Phenanthrendibromürs abgegossen worden ist, hinterlässt beim Verdunsten ein braunes Oel, das an kalten Aether eine nicht krystallisirende ölförmige Verbindung, nach der Brombestimmung $C_{14}H_9Br$ zusammengesetzt, abtritt und ein in kaltem Aether unlösliches gelbliches krystallinisches, bei 202° schmelzendes Pulver enthält, dessen Bromgehalt zur Formel $C_{14}H_8Br_2$ führt.

Chinon des Phenanthrens, $C_{14}H_8O_2$. Die Lösung des Phenanthrens in Eisessig wird mit der berechneten Menge Chromsäure erwärmt. Gelbrothe Nadeln, die bei 202° schmelzen. Mit Wasser und Brom auf 180° erhitzt entsteht $C_{14}H_6Br_2O_2$, gelbe warzenförmige Krystalle, die bei 230° schmelzen. Alle Versuche aus diesen eine dem Alizarin entsprechende Verbindung darzustellen, blieben ohne Erfolg. — Bei der Darstellung des Chinons tritt noch eine andere Verbindung auf, die beim Umkrystallisiren des rohen Chinons in der weingeistigen Mutterlauge bleibt und beim Verdunsten des Weingeistes als rothes, bald krystallinisch erstarrendes Oel gewonnen wird. Von noch beigemengtem Chinon wird sie durch häufiges Behandeln mit kaltem Aether befreit, bis der beim Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand auch bei mehrtägigem Stehen nichts Krystallinisches mehr absetzt. Die Zusammensetzung dieses Oels scheint $C_{14}H_{10}O_2$ zu sein. Wird es nochmals in Eisessig gelöst und mit Chromsäure oxydirt, so entstehen gelbe körnige Krystalle, die sich leicht in Weingeist lösen, bei 156° schmelzen und $C_{14}H_8O_2$ zusammengesetzt, also mit dem Chinon isomer sind.

2. Ueber eine Verbindung $C_{14}H_8S_2$.

In der Erwartung ein gechlortes Toluylen zu erhalten wurde von Hrn. Pauly das gechlorte Toluolsulfür $(C_6H_4Cl, CH_2)_2S$ der Destillation unterworfen, die Zersetzung erfolgte aber nach der Gleichung

$$2C_{14}H_{19}Cl_2S = C_{14}H_8S_2 + 2C_6H_4Cl, CH_3 + 2HCl.$$

Die Verbindung $C_{14}H_8S_2$ bildet nach sehr häufigem Umkrystallisiren aus Weingeist und Aetherweingeist leichte, glänzende weisse Blättchen, die sich schwer in kaltem, leichter in heissem Weingeist und sehr leicht in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen. Sie schmelzen bei 208° und lassen sich bei vorsichtigem Erhitzen sehr kleiner Mengen unzersetzt sublimiren, nehmen aber bei zu raschem Erhitzen eine gelbe Farbe an.

Mit Pikrinsäure bilden sie eine Verbindung $C_{14}H_8S_2$, $2C_6H_3(NO_2)_3OH$, die bei freiwilligem Verdunsten ihrer Lösung in Benzol in kleinen gelbrothen, bei 146° schmelzenden Nadeln krystallisirt und beim Kochen mit Wasser und Weingeist zersetzt wird.

Beim Erhitzen mit Brom und etwas Wasser auf 180° entsteht $C_{14}H_6Br_2S_2$, weisse krystallinische Krusten, sehr schwer löslich in kochendem Weingeist, Aether und Benzol, leicht löslich in heissem Xylol und bei 250° noch nicht schmelzend.

Von vielen Versuchen, welche zur Entziehung des Schwefels angestellt wurden, gab nur ein einziger, der aber leider nicht wiederholt werden konnte, ein günstiges Resultat. Die in Benzol gelöste Verbindung $C_{14}H_8S_2$ wurde mit Natriumamalgam versetzt und während des Erwärmens auf dem Wasserbade Salzsäure hinzugetropft. Mit dem Wasserstoff entwickelte sich Schwefelwasserstoff und es bildeten sich kleine flache Nadeln, die bei 143—144° schmolzen und $C_{14}H_{10}S$ zusammengesetzt waren. Diese Verbindung besass die Zusammensetzung des Tolallylsulfürs und war ihm in den Eigenschaften sehr ähnlich; sollte sich die Identität beider herausstellen, so müsste sie die Formel $C_{28}H_{28}S_2$ erhalten und die der ursprünglichen Schwefelverbindung $(C_{14}H_8S_2)$ in $C_{28}H_{18}S_4$ umgewandelt werden, zu welcher die Analysen auch recht gut passen.

$C_{14}H_8S_2$ in Eisessig gelöst und mit Chromsäure versetzt, wird unter stürmischer Kohlensäureentwickelung vollständig verbrannt.

Mit Salpetersäure entsteht eine gelbe, körnig krystallinische Verbindung $C_{14}H_6(NO_2)_2S_2$, die bei 260° noch nicht schmilzt.

Mit Salzsäure und chlorsaurem Kalium erwärmt, bildet sich ein schlecht krystallisirendes Substitutionsproduct $C_{14}H_5Cl_3S_2$.

3. Ueber das Chlorür der Benzylsulfonsäure, C_6H_5, CH^2SO_2Cl.

Zur Darstellung dieser Verbindung gab Hr. v. Pechmann trocknes benzylsulfonsaures Kalium mit dem gleichen Gewichte Phosphor-

chlorid zusammen. Es erfolgte von selbst Einwirkung, die durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt wurde. Die nach dem Erkalten mit Wasser gewaschene Masse löste sich in Aether, und beim Verdunsten der Lösung schied sich das Chlorür in farblosen Prismen ab, die bei 92° schmolzen und bei stärkerem Erhitzen in Benzylchlorür und schweflige Säure zerfielen. — Bei Behandlung mit concentrirtem Ammoniak entstand das Amid $C_6H_5, CH_2SO_2NH_2$, in Wasser ziemlich leicht lösliche, bei 105° schmelzende kleine Prismen.

Greifswald, den 18. April 1873.

---

157. H. Salkowski: Ueber Isokreatin.

(Eingegangen am 21. April; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Mit dem Namen Isokreatin bezeichne ich eine dem Kreatin isomere Verbindung, welche durch Addition von Alanin und Cyanamid entsteht.

Bekanntlich ist es Volhard bereits vor einer Reihe von Jahren gelungen, die von Strecker aufgefundene Synthese des Glycocyamins aus Glycocoll und Cyanamid mit Erfolg für die synthetische Darstellung des Kreatins aus Sarkosin und Cyanamid zu verwerthen. In der Hoffnung, aus dem leichter als Sarkosin zugänglichen Alanin auf analogem Wege zu einer dem Kreatin isomeren Substanz zu gelangen, deren näheres Studium einiges Interesse zu bieten schien, stellte ich vor etwa drei Jahren Versuche in dieser Richtung an, welche jedoch damals erfolglos blieben. Dieselben wurden theils so ausgeführt, dass concentrirte wässrige Lösungen gleicher Moleküle Alanin und Cyanamid gemischt und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen wurden, theils in der Art, dass beide Substanzen mit 80 oder 50procentigem Alkohol längere oder kürzere Zeit auf 100 bis 130° erwärmt wurden. Im ersteren Falle (bei Anwendung wässriger Lösungen) zeigte sich in der Zeit, während welcher ich dieselben zu beobachten Gelegenheit hatte, abgesehen von einer geringen Trübung, keine Veränderung oder Ausscheidung; im letzteren Falle krystallisirte das Alanin, soweit es überhaupt von dem Weingeist gelöst war, beim Erkalten unverändert heraus, während das alkoholische Filtrat kein Cyanamid mehr, sondern Zersetzungsprodukte desselben enthielt. — Ich gab damals diese Versuche auf. Als ich jedoch später eine noch von demselben herrührende, in einer versiegelten Flasche aufbewahrte wässrige Lösung beider Stoffe, welche vielleicht ein Jahr gestanden haben mochte, näher untersuchte, zeigte es sich, dass in der That eine im Verhältniss zu den angewandten Materialien nicht unerhebliche Menge des gesuchten Körpers darin enthalten war. Auf dem Wasser-

bade ein wenig concentrirt, schied die Flüssigkeit beim Erkalten eine reichliche Menge kleiner prismatischer Krystalle aus, welche einigemal aus Wasser umkrystallisirt, bei der Analyse eine der Formel:

$$C_4 H_9 N_3 O_2 = C_3 H_7 NO_2 + CN_2 H_2$$

entsprechende Zusammensetzung zeigten (berechnet: 36.64 C; 6.78 H; 32.06 N; gefunden: 36.59 C; 7.11 H; 32,46 N; die Stickstoffbestimmung wurde nach der Dumas'schen Methode ausgeführt, die Verbrennung mit Natronkalk ergab etwa 4 pCt. zu wenig, ähnlich wie nach Kreussler's Beobachtung beim Leucin).

Die so erhaltene Substanz, welche ich Isokreatin nennen will, unterscheidet sich von Kreatin dadurch, dass sie ohne Krystallwasser krystallisirt. Die wässrige Lösung bleibt, wenn sie völlig frei von Alanin ist, beim Kochen mit Kupferoxyd farblos. Im kalten Wasser scheint das Isokreatin erheblich löslicher zu sein als Kreatin.

Leider fehlte es mir an Material, um weitere Eigenschaften des Isokreatins festzustellen, und ich habe diese Lücke auch bisher nicht ausfüllen können, da neuerdings angestellte Versuche, die Substanz mit geringerem Zeitaufwand durch Erhitzen der vermischten wässrigen Lösungen von Alanin und Cyanamid auf 130—150° zu erhalten, mir immer nur Gemische von 22 bis 28 pCt. N-Gehalt (Alanin enthält 15.75 pCt. N) geliefert haben, aus welchen die Reindarstellung des Isokreatins noch nicht hat glücken wollen.

Königsberg i. P., Universitäts-Laboratorium, den 20. April 1873.

---

158. M. Kollarits und V. Merz: Ketone aus aromatischen Säuren und Kohlenwasserstoffen.

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

Wir haben vor bald einem Jahre (diese Ber. V. 447) unter Bezugnahme auf schon bekannte Reactionsverhältnisse die Vermuthung ausgesprochen, dass der Wasserstoff, welcher in organischen Verbindungen direct am Kohlenstoff steht, in vielen Fällen zu ersetzen sein dürfte — ähnlich, wie der alkoholische und der Säurewasserstoff. Der zunächst vorgenommene Versuch, aus Säuren und Kohlenwasserstoffen Ketone darzustellen, ergab für Benzol und Benzoesäure, als sie mit Phosphorsäure erhitzt wurden, das Entstehen von Diphenylketon, so dass sich hier ein Kohlenwasserstoff in der That wie ein Alkohol verhält.

$$C_6 H_5 H + C_6 H_5 CO OH = C_6 H_5 CO C_6 H_5 + H_2 O$$

Neuere Untersuchungen haben dargethan, dass analog wie das Diphenylketon auch andere Ketone erhalten werden können. Vor dem Eingehen auf diese Körper dürfte es indessen zweckmässig sein,

einiger Versuche über die Entstehungsweise des Diphenylketons zu gedenken.

Offenbar liegen in dieser Beziehung verschiedene Möglichkeiten vor. Einerseits lässt sich annehmen, dass Benzoesäure und Benzol bei hoher Temperatur ohne weiteres reagiren, so dass die Reaction durch zugesetztes Phosphorsäureanhydrid, wegen dessen Verwandtschaft zu Wasser, blos vollständiger gemacht würde. Gegen diese Auffassung spricht indessen der Versuch; Benzoesäure und Benzol blieben bei mehrstündigem Erhitzen sogar auf 300° unverändert. Auch an das Auftreten von Diphenylketon blos in Spuren, wegen allfälliger Regressivbildungen durch das mitentstandene Wasser ist nicht zu denken, da Diphenylketon und Wasser wenigstens bei 250° noch gar keine Wechselwirkung zeigten.

Eine andere mögliche Bildungsweise des Diphenylketons wäre die, dass durch das Phosphorsäureanhydrid zuerst Benzoesäureanhydrid entsteht, und dieses dann mit dem Benzol Keton und Wasser liefert. In einem solchem Falle müsste das Diphenylketon auch in Abwesenheit von Phosphorsäureanhydrid direct aus Benzoesäureanhydrid und Benzol zu erhalten sein. — Es wurden Benzoesäureanhydrid und Benzol auf 200, 250 und schliesslich auf 300° erhitzt — doch ohne Erfolg. Bei der letzten Temperatur war der Röhreninhalt dunkel geworden, er lieferte einen zunächst öligen Verdampfungsrückstand, welcher indessen von Natronlauge bis auf wenige geruchlose Flocken gelöst wurde, also so gut wie nur Benzoesäureanhydrid und kein Diphenylketon enthielt.

Toluol ist im Allgemeinen reactionsfähiger wie das Benzol, weshalb der eben geschilderte Versuch mit Toluol wiederholt werde, doch blieb das Resultat ein negatives.

Versetzt man die Mischung von Benzoesäureanhydrid und Benzol mit Phosphorsäureanhydrid und erhitzt auf 200°, so entsteht, wie vorauszusehen war, sehr reichlich Diphenylketon. Es wurde durch Ausziehen mit Ligroïn, Ausschütteln mit Natronlauge u. s. w. ganz ebenso isolirt wie früher das Diphenylketon aus Benzoesäure und Benzol. Die Identität des hier erhaltenen Körpers mit dem gewöhnlichen Diphenylketon ergab sich aus dem Schmelzpunkt zu 49° und überhaupt allen Eigenschaften [1]). Eine Elementaranalyse lieferte:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	85.67	85.71
Wasserstoff	5.56	5.49

[1]) Beiläufige Erwähnung verdient, dass gewöhnlich ein Theil des Diphenylketons, ob reine Benzoesäure oder Benzoesäureanhydrid genommen wurde, hartnäckig ölig blieb und erst nach langer Zeit erstarrte. Wahrscheinlich entsteht zunächst ausser dem gewöhnlichen Diphenylketon auch die von Zinke beobachtete wenig stabile Modification. Diese Ber. IV, 576.

Benzoesäureanhydrid reagirt also, wenn Phosphorsäureanhydrid zugegen ist, ebenso mit Benzol wie die Benzoesäure.

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix}\!\!>O + 2\,C_6H_5H = 2\,\begin{matrix} C_6H_5 \\ CO \\ C_6H_5 \end{matrix} + H_2O$$

Die geschilderten Versuche zeigen, dass Benzoesäure oder Benzoesäureanhydrid und Benzol nicht ohne Weiteres reactionsfähig sind; wird Phosphorsäureanhydrid hinzugezogen, so inducirt dieses, wenn man erhitzt, eine Verbrennung von Benzolwasserstoff durch die organischen Oxyde, dabei entsteht Wasser resp. eine Phosphorsäure; andererseits treten die Reste von Benzoesäure oder Benzoesäureanhydrid und Benzol zu Diphenylketon an einander. Die Ketonsynthese ist das Bedingte der Phosphorsäurebildung.

Es schien von vorne herein wahrscheinlich, dass die Metamorphose des Phosphorsäureanhydrids bei der Ketonbildung mit der Bildung von Metaphosphorsäure aufhören würde. Dem ist indessen nicht so. Eine Mischung von Benzoesäure, Benzol und in Sand zertheilter Metaphosphorsäure lieferte, obwohl die Vertheilung der Säure zu wünschen liess, erkleckliche Mengen von Diphenylketon (Schmelzp. 49°). Aus 10 Grm. Benzoesäure wurden, bei überschüssigem Benzol, überschüssiger Metaphosphorsäure und 18stündigem Erhitzen auf 200°, zwischen 3—4 Grm. Keton erhalten. Es muss also Pyrophosphorsäure entstanden sein. Aber auch die Pyrosäure wirkt noch condensirend auf eine Benzoesäure-Benzolmischung ein, indessen war die Menge des hier gebildeten Ketons eine nur geringe.

Borsäureanhydrid und ebenso absorbirte trockne Salzsäure veranlassen keine Wechselwirkung von Benzoesäure und Benzol — auch nicht bei 250°. Ob eine solche durch concentrirte Schwefelsäure, entwässerten Kupfervitriol Chlorzink u. d. erzielt werden kann, ist noch zu erproben.

Tolylphenylketon.

Benzoesäure wirkt auf Toluol, wenn Phosphorsäureanhydrid zugegen ist, analog aber noch leichter ein wie auf Benzol. Man muss übrigens auch hier 8—10 Stunden lang auf etwa 180—200° erhitzen; unterhalb 170° geht die Reaction nur langsam und träge, also unvollständig vor sich. Die Reactionsmasse bildete ein dunkles Oel mit bodensätziger Phosphorsäure und kohligen Partien; sie wurde unter Anwendung von Ligroïn, Natronlauge u. s. w. im Ganzen so verarbeitet, wie früher beim Diphenylketon angegeben worden ist. Erwähnung verdient, dass die Reactionsmasse immer mehr oder weniger unveränderte Benzoesäure enthält; diese geräth zum Theil in

die Ligroïn-Lösung und lässt sich durch Ausschütteln mit alkalischer Lauge nur schwierig genug entfernen; es ist daher vortheilhafter, die Ligroïn-Lösung zu verdunsten, den öligen Rückstand in wenig weingeistiger Kalilauge zu lösen und durch viel Wasser nun frei von Säure wieder abzuscheiden. Wird der ölige Rückstand destillirt, so verflüchtigt sich zunächst das noch zurückgehaltene Toluol, bei 305 bis 315° folgt ein lichtgelbes, angenehm riechendes Oel, schliesslich hinterbleibt etwas von einer sehr hoch siedenden und endlich verkohlenden Substanz. Das Oel entsteht in reichlicher Menge. 100 Grm. Benzoesäure, 150 Grm. Toluol und ebensoviel Phosphorsäureanhydrid lieferten bei 12stündigem Erhitzen auf circa 180° über 100 Grm. von diesem Oel.

Die Zusammensetzung des undestillirten Oels entsprach derjenigen des Tolylphenylketons, $C_{14}H_{12}O$ oder $C_7H_7.CO.C_6H_5$.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	85.41	85.71
Wasserstoff	6.17	6.12

Es war *a priori* wahrscheinlich, dass der hier erwähnte Körper identisch sein möchte mit dem von Zincke durch eine partielle Oxydation von Benzyltoluol dargestellten Keton. (Diese Ber. IV. 514; Ann. d. Pharm. 161. 108). In der That lieferte die Oxydation unseres Ketons mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure eine Säure, welche mit der Zincke schen Benzoylbenzoesäure aus Benzoyltoluol (Ber. IV. 510; Ann. Chem. d. Pharm. 161. 98) durchaus übereinstimmte. Sie musste in derselben charakteristischen Weise isolirt werden, schmolz wie diese bei 194°, zeigte übereinstimmende Löslichkeitsverhältnisse, krystallisirte aus heissem Alkohol ebenfalls in atlasglänzenden Blättchen, aus verdünnter Essigsäure in langen feinen Nadeln und sublimirte endlich in Blättchen vom Habitus der Benzoesäure. Die Verbrennung der Säure ergab die Zusammensetzung der Benzoylbenzoesäure, $C_{14}H_{10}O_3$.

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	73.98	74.34	74.33
Wasserstoff	4.44	4.41	4.42

Hiernach ist diese Säure identisch mit der Benzoylbenzoesäure von Zincke.

Zincke spricht von seinem Keton nur als von einer öligen Substanz. Auch unser Keton blieb für gewöhnlich in der ersten Zeit flüssig — selbst wenn es in Eis gestellt wurde, fing aber nach einigen Monaten, nun bei der Lufttemperatur, zu krystallisiren an. In einem Fall begann die Krystallisation von selbst schon wenige Stunden nach der Darstellung des Ketons. Durch einen Krystall lässt sich das Krystallisiren leicht einleiten. Es entstehen lange, schwert-

ähnlich zugespitzte Blätter, welche meistens rasch um sich greifen und die Flüssigkeit nach einiger Zeit, wenigstens scheinbar, fast ganz aufgesogen haben. Zwischen den Krystallen ist indessen immer noch viel Flüssigkeit enthalten. Um die Krystalle zu sondern, wurden sie unter Anwendung eines Aspirators abgezogen, dann der Schnellwäsche durch eiskalte Ligroïne unterworfen und so ohne vielen Verlust isolirt. Wir haben diese Krystalle in Aether-Ligroïn gelöst und daraus anschiessen gelassen; es entstanden prachtvolle Gruppen von zolllangen, farblosen, dicken, cölestinähnlichen Prismen. Fast noch schönere Formen lieferte eine Aether-Weingeistlösung. Eine Verbrennung ergab zum Tolylphenylketon stimmende Werthe.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	85.18	85.71
Wasserstoff	5.95	6.12

Das feste Tolylphenylketon löst sich nur wenig in kaltem Ligroïn, mässig in kaltem Weingeist, leicht in Aether und Benzol. Es krystallisirt aus warm gesättigten Lösungen in langen feinen Prismen, aus Lösungen, welche langsam abdunsten, in dicken Prismen bis tafelförmigen Krystallen. Nicht selten entstehen übersättigte Lösungen, welche durch einen Krystallflitter massenhaft krystallisiren. Der Schmelzpunkt des Ketons liegt zwischen 56½ bis 57°; es bleibt nicht selten lange flüssig und erstarrt schliesslich strahlig-krystallinisch.

Durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt, liefert das feste Tolylphenylketon dieselbe Benzoylbenzoesäure wie das ursprüngliche Oel. Die Säure schmolz bei 194°, auch stimmten die übrigen Eigenschaften in jeder Einzelnheit völlig überein.

Wird das feste Tolylphenylketon mit Natronkalk innig gemischt und in einem Destillationsgefäss mehrstündig auf 250—270° erhitzt, so geht ein Liquidum über, welches zwischen 85—90° versiedete, also wohl hauptsächlich Benzol war. Wir haben das vermuthliche Benzol nitrirt (Siedepunkt 205—210°) und dann amidirt; die Amidoverbindung zeigte alle charakteristischen Reactionen des Anilins, wodurch ihre Identität mit Anilin und das Präexistiren von Benzol ausser Zweifel steht.

Da Benzol vorlag, musste der Rückstand im Destillationsgefäss eine Toluylsäure enthalten. Wir haben ihn mit Wasser erschöpft, den Auszug stark eingeengt, dann mit Salzsäure übersättigt; hierbei entstand ein beträchtlicher weisser Niederschlag. Der Niederschlag löste sich in kochendem Wasser, krystallisirte jedoch beim Erkalten in feinen wolligen Nadeln heraus; diese schmolzen bei 173°. Offenbar lag Paratoluylsäure vor. Um die Säure ganz rein zu bekommen, haben wir sie, wie üblich, mit Wasserdämpfen destillirt, schliesslich für sich sublimirt; sie schmolz nun wie normal bei 176°.

Ein mit dieser Säure dargestelltes und scharf getrocknetes Baryumsalz enthielt 33.48 Proc. Baryum, berechnet 33.66 Proc.

Das feste Tolylphenylketon ist also Paratolylphenylketon. Seiner Zersetzung durch Natronkalk entspricht die Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_4.CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} Na \\ H \end{matrix}\!\!>\!O = C_6H_4\left\{\begin{matrix} CO_2Na \\ CH_3 \end{matrix}\right. + C_6H_6$$

Eine vollständige Zersetzung des p Ketons ist übrigens bei 250° kaum zu erreichen, am besten erhitzt man unter Verschluss auf 300 bei 350°.

Das vom festen Tolylphenylketon getrennte Oel lieferte bei der Zersetzung mit Natronkalk ebenfalls viel p Toluylsäure (Schmelzpunkt 176°); die daneben vermuthete Orthotoluylsäure konnte wenigstens bis jetzt nicht mit Sicherheit konstatirt werden. Indessen sind zum sichern Entscheid noch weitere Versuche nöthig.

α und β Naphtylphenylketon.

Diese Ketone entstehen u. a. beim Erhitzen von Benzoesäure, Naphtalin und Phosphorsäureanhydrid. Die Wechselwirkung erfolgt übrigens nicht grade leicht; man muss anhaltend, wenigstens 10 bis 12 Stunden lang, auf 200—220° erhitzen. Es entsteht eine dunkle ölige bis zähe Reactionsmasse, welche, da Ligroïn nicht lösend genug wirkt, mit Benzol extrahirt wurde; im Uebrigen war das Verfahren wie bei der Darstellung der schon besprochenen Ketone. Nach Verflüchtigung des überschüssigen Naphtalins destillirte, weit oberhalb 300°, ein röthlichgelbes dickes Oel (auf 20 Grm. Benzoesäure 13 Gr. Oel) über, schliesslich hinterblieben kohlige Rückstände. Das Oel wurde rectificirt und zeigte nun die Zusammensetzung eines Naphtylphenylketons, $C_{17}H_{12}O$ oder $C_{10}H_7COC_6H_5$.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	87.41	87.93
Wasserstoff	5.28	5.17

Nach einiger Zeit entstanden im Oel feine Nadeln, welche sich allmälig vermehrten und schliesslich einen dicken Brei veranlassten. Um die Nadeln von den anhängenden Schmieren zu befreien, wurde mit Weingeist zerrührt, wobei die öligen Partien langsam, rasch auf Zusatz von etwas Aether in Lösung gingen. Die mit Weingeist abgewaschene, dann in Aether-Weingeist gelöste Substanz krystallisirte beim Abdunsten der Lösung in mässig langen spiessigen und noch etwas gelblichen Nadeln, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren

entfärbt wurden und nun bei constant 82° schmolzen. Ihre Zusammensetzung entsprach derjenigen eines Naphtylphenylketons.

	Gefunden.
Kohlenstoff	87,33
Wasserstoff	5,10

Wird der Weingeist, welcher zur Befreiung des nadligen Ketons von öligen Theilen gedient hat, verdunstet, so hinterbleibt abermals ein dickes Oel, welches im Laufe der Zeit wieder etliche Nadeln secernirte, dann aber nach einigen Monaten rasch erstarrte. Die erstarrte Substanz wurde mit etwas Weingeist zerrieben, wobei sich gelber Farbstoff löste und ein fast weisses Pulver zurückblieb. Wir haben dieses Pulver aus Aether-Weingeist anschiessen lassen; dabei entstand eine cohärente, noch gelbliche Krystallisation von gewöhnlich kurzen Prismen, welche mit zum Theil sehr entwickelten Domen- und Pyramidenflächen combinirt waren; die Mutterlauge lieferte ausser den kurzen Prismen auch Nadeln — offenbar des schon erwähnten Ketons. Als die zuerst erhaltene kurz prismatische Krystallisation umkrystallisirt wurde, wurden bemerkenswerther Weise auch hier feine Nadeln sichtbar. Eine völlige Scheidung der verschiedenen Krystalle ist durch blosses Umkrystallisiren nicht leicht zu erreichen; am besten dient ein Sieb, welches die Nadeln durchlässt, die mehr isometrischen Formen zurückhält. Sind die beiden Substanzen so weit getrennt, so lassen sie sich durch mehrfaches Umkrystallisiren ganz rein erhalten. Die Nadeln schmolzen bei 82° (waren also die zuvor erwähnte Verbindung), die andere Substanz bei 75,5°. Ihre Zusammensetzung correspondirte derjenigen eines Naphtylphenylketons.

	Gefunden.
Kohlenstoff	87.53
Wasserstoff	1.21

Hiernach entspringen der Wechselwirkung von Naphtalin und Benzoesäure 2 isomere Ketone.

Nach Analogien war wahrscheinlich, dass der höher schmelzende Keton β Naphtylphenylketon, das andere die α Verbindung sein möchte. Um in's Klare zu kommen, haben wir die Ketone unter Anwendung von Benzol und den isomeren Naphtoësäuren darzustellen gesucht.

Es wurde zunächst eine Mischung von α Naphtoësäure, Benzol und Phosphorsäureanhydrid während 12 Stunden auf circa 200° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs entwich ziemlich viel Kohlendioxyd. Die wie sonst verarbeitete Reactionsmasse lieferte bei der Destillation zunächst Naphtalin (Schmelzpunkt 80°), später, oberhalb 300°, folgte ein gelbliches Liquidum und schliesslich bei offenbar noch höherer Temperatur ein lichtrothes Oel, welches bald fast fest wurde und nun

glasartig aussah. Die Zusammensetzung dieser Masse entsprach derjenigen eines Dinaphtylketons.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	88.89	89.36
Wasserstoff	5.09	4.96

Wie Dinaphtylketon entstehen kann, ist leicht verständlich, wenn man das Auftreten von Naphtalin und Kohlendioxyd im Reactionsrohr berücksichtigt.

Das mittlere Destillat wurde rectificirt; es blieb lange flüssig, hatte übrigens, wie die Analyse der Präparate zeigte, die Zusammensetzung eines Naphtylphenylketons.

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	87.95	88.13	87.93
Wasserstoff	5.21	5.17	5.17

Nach verschiedenen Wochen begann das Oel zu krystallisiren, bis schliesslich die ganze Masse fest war. Sie wurde mit Ligroïn zerrieben und abgewaschen, dann aus Aether-Weingeist umkrystallisirt, wobei kurzprismatische, fast isometrische Formen erhalten wurden. Die Krystalle stimmten durchaus überein mit dem zuletzt beschriebenen Keton aus Benzoesäure und Naphtalin. Schmelzpunkt wie dort bei 75.5°. Jenes Keton ist hiernach das α Naphtylphenylketon.

Die Ausbeute an α Keton aus α Naphtylsäure und Benzol ist übrigens eine nur sehr geringe.

Glatter verläuft die Reaction zwischen β Naphtoesäure und Benzol. Das Reactionsrohr öffnete sich ohne Druck, Naphtalin war nicht nachzuweisen, dagegen destillirte ein zunächst lichtgelbes, später mehr rothwerdendes dickflüssiges Oel über. 20 Grm. β Naphtoesäure gaben bei überschüssigem Benzol, 25 Grm. Phosphorsäureanhydrid und mehrstündigem Erhitzen auf 200—220° an 10 Grm. von diesem Oel. Das Oel erstarrte nach einiger Zeit krystallinisch, rasch, wenigstens in der Regel, beim Zerrühren mit ätherhaltigem Weingeist. Am besten löst man das Oel in Aether auf und setzt Weingeist hinzu; beim Verdunsten des Aethers entsteht ein starker, pulveriger, noch gelblicher Absatz. Es wurde abgewaschen und aus Aetherweingeist um- und reinkrystallisirt.

Die so gewonnene Substanz bildete weisse, büschlig gestellte Nadeln, welche bei constant 82° schmolzen. Die Verbrennung führte zur Formel eines Naphtylphenylketons.

	Gefunden.
Kohlenstoff	87.45
Wasserstoff	5.27

Der Körper ist offenbar identisch mit dem nadligen Keton aus Benzoesäure und Naphtalin und dieses daher das β Naphtylphenylketon.

Der wesentlichsten Eigenschaften der beiden Naphtylphenylketone ist schon gedacht worden. Erwähnung verdient, dass sich das α Keton bei 12° in 41, das β Keton in 49 Theilen absoluten Alkohols löst; von heissem Alkohol, von Aether, namentlich aber von Benzol werden die Ketone leichter aufgenommen. Das α Keton krystallisirt aus warmem Alkohol in kurzprismatischen, durch Flächen der Pyramidenzone fast octaedrischen Formen, die β Verbindung in schönen Büscheln aus langen weissen Nadeln. Beide Ketone sind so gut wie geruchlos und ohne Zersetzung flüchtig.

α Dinaphtylketon[1]).

Zur Darstellung dieses Ketons wurde unter Anwendung von α Naphtoesäure, Naphtalin und Phosphorsäureanhydrid in der üblichen Weise manipulirt. Druck war im Reactionsrohr bemerkenswerther Weise nicht vorhanden. Bei der Destillation ging, wahrscheinlich erst oberhalb 400°, ein röthliches Oel über, das schnell ungemein zäh, fast fest wurde und nun wie Glas aussah. Nachdem das Oel abdestillirt war, blieben dunkle Rückstände, welche beim weitern Erhitzen empyreumatische Dämpfe ausstiessen und vollständig verkohlten.

20 Grm. α-Naphtoesäure gaben bei 24stündigem Erhitzen mit eben soviel Naphtalin und Phosphorsäureanhydrid auf 200—220° an 12 Grm. von der zuvor erwähnten glasartigen Masse. Dieselbe hatte, nach dem Wegkochen von etwas anhängendem Naphtalin mit Wasser, die Zusammensetzung eines Dinaphtylketons,

$$C_{21}H_{14}O \text{ oder } C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_{10}H_7.$$

Zwei Präparate verschiedener Darstellung ergaben:

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	89.16	89.35	89.36
Wasserstoff	5.24	4.98	4.96.

[1]) Anlässlich der Besprechung von Naphtalinderivaten, muss ich doch an die Mittheilung von v. Rakowski in diesen Ber. V. 318 anknüpfen. Ich soll in einer Abhandlung, dies. Ber. III. 709, angegeben haben, dass die Verseifung von Cyannaphtalin ausser Naphtoesäure auch Naphtalin liefert, statt dessen bilde sich aber das Amid der Naphtoesäure.

Auf S. 712 der v. Rakowski angeführten Abhandlung ist 2 mal zu ersehen, dass das rohe Cyannaphtalin Naphtalin enthielt, ebendaselbst heisst es: „Wir haben Naphtoesaure aus rohem wie aus rectificirtem Cyannaphtalin durch Kochen mit weingeistiger Aetzlauge dargestellt;" nun folgt eine kurze Angabe, wie verseift wurde und im unmittelbaren Anschluss daran, noch S. 709: „Ist sämmtliches Cyanür zersetzt, so wird aller Weingeist verjagt, was zurückbleibt im Wasser gelöst, eventuell Ungelöstes (Naphtalin) abfiltrirt u. s. w."

Der Ursprung des Naphtalins sollte doch auch ohne weitern Commentar verständlich sein. M.

Als die glasartige Masse mit Aether-Weingeist zerrieben wurde, entstanden krystallinische Partien. Am besten wird auch hier in Aether gelöst, mit Weingeist versetzt und nun verdunsten gelassen, wobei noch stark tingirte warzenartige Massen, überdies nicht selten, aufsitzend, prismatische bis keilförmige Krystalle entstehen. Die Entfärbung und Reinigung der Krystalle gelingt nur sehr mühsam durch ein oft wiederholtes Umkrystallisiren zunächst aus Aether-Weingeist und schliesslich aus reinem Weingeist; in der Mutterlauge bleibt nicht krystallisirende harzige Substanz.

Die Analyse der Krystalle zeigte das Vorliegen von reinem Dinaphtylketon.

	Gefunden.
Kohlenstoff	89.31
Wasserstoff	5.09.

Das α Dinaphtylketon krystallisirt aus siedendem Weingeist in farblosen spiessigen Nadeln (nicht ganz reine Substanz wird als Oel abgeschieden), aus einer Aether-Weingeistlösung beim langsamen Abdunsten des Aethers in dicken Prismen bis Tafeln; es löst sich nur wenig in kaltem und nicht sonderlich leicht in heissem Alkohol, mehr in kochendem Aether und leicht in Benzol. Der Schmelzpunkt des Ketons liegt, wie verschiedene Bestimmungen übereinsummend ergaben, bei 135°, es ist ohne Zersetzung flüchtig.

β Dinaphtylketon.

Es wurde durch anhaltendes etwa 20 stündiges Erhitzen einer Mischung von β Naphtoesäure, Naphtalin und Phosphorsäureanhydrid auf 200—220° dargestellt; im Weitern war das Verfahren wie sonst. Die Destillation des Reactionsproduktes lieferte ein vorerst gelbliches, dann mehr röthliches Oel, welches beim Erkalten nahezu fest und glasartig, später jedoch, wenigstens in der Regel, krystallinisch wurde. Wir haben diese Masse in heissem Benzol gelöst, die Lösung mit Aether versetzt und abdunsten gelassen; hierbei schossen gelbliche, central gestellte und gewöhnlich schuppige Krystalle an, welche sich später in deutliche Nadeln sonderten. Der Körper wurde durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether-Benzol, dann aus Ligroin und Weingeist ganz weiss und rein erhalten.

Die Analysen zweier verschiedener Präparate führten zur Formel des β Dinaphtylketons.

	Gefunden.	
Kohlenstoff	89.23	89.53
Wasserstoff	5.15	4.98.

Das β Dinaphtylketon krystallisirt aus heissem Weingeist gewöhnlich in glänzenden Blättchen, welche sich in Nadeln zertheilen

lassen, mitunter entstehen auch direct deutliche farblose Nadeln, am sichersten, wenn eine Aether-Weingeistlösung der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. In kaltem Weingeist löst sich das β Keton nur sehr wenig, leichter in heissem Weingeist, in Aether, vor allem aber in Benzol. Das β Keton ist durchweg schwieriger löslich wie die α Verbindung, so verlangt diese bei 14° 77, die β Verbindung 270 Thl. absoluten Alkohols zur Lösung. Erhitzt wird das β Keton gegen 123° durchscheinend und sintert etwas zusammen, das wahre Schmelzen erfolgt bei constant 134.5—135°. Verschiedene Präparate zeigten genau dasselbe Verhalten. Das β Keton ist geruchlos, bei hoher Temperatur geht es unverändert über

Nach den gegenwärtigen Ansichten über die Constitution des Naphtalins, sind drei Dinaphtylketone denkbar, welche als α_2, β_2 und $\alpha\beta$ Dinaphtylketon unterschieden werden können.

Wie wir einer gef. Mittheilung des Hrn. Gianoli Giuseppe entnehmen, entsteht bei der Destillation einer Mischung von β Kaliumsulfonaphtalat und Monokaliumoxalat ein Körper, welcher die Zusammensetzung eines Dinaphtylketons zeigt und erst bei 140° schmilzt.

Es ist diess offenbar die β_2 Verbindung, daher muss unser bisheriges α Keton genauer als das α_2 Dinaphtylketon, die β Verbindung als das $\alpha\beta$ Dinaphtylketon bezeichnet werden.

Cymylphenylketon.

Es wurde durch Erhitzen von Kamphercymol mit Benzoesäure und Phosphorsäureanhydrid dargestellt. Bei der Destillation der wie gewöhnlich verarbeiteten Reactionsmasse verflüchtigte sich zunächst viel unverändertes Cymol, dann folgte, oberhalb 300°, ein gelbliches Oel, welches auch beim Umdestilliren etwas gelblich blieb.

Die Verbrennung des Oels führte zur Formel des Cymylphenylketons, $C_{17} H_{18} O_4$ oder $C_{10} H_{13} . CO . C_6 H_5$.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	85.32	85.71
Wasserstoff	7.40	7.56.

Die Ausbeute an Cymylphenylketon war bei den 2 vorgenommenen Versuchen nur gering, so lieferte eine Mischung von 100 Grm. Benzoesäure, 110 Grm. Cymol und ebensoviel Phosphorsäureanhydrid blos 25 Grm. Keton.

Das Cymylphenylketon bildet ein schwach gelbliches, sehr angenehm riechendes Oel, welches in einer Kältemischung aus Schnee und Kochsalz nicht erstarrte, aber so dickflüssig wurde, dass ein Glasstab nur langsam einsank. Der Siedepunkt des Ketons liegt bei etwa 340°.

Wie in den normalen Kohlenwasserstoffen kann der Wasserstoff

auch in halogenirten Kohlenwasserstoffen durch Säureradicale ersetzt werden und erhält man derart halogenirte Ketone.

Chlordiphenylketon.

Der Körper wurde unter Anwendung von Chlorbenzol, übrigens so dargestellt, wie die bisher besprochenen Ketone. Zur Extraction des Reactionsproduktes nimmt man am besten Ligroin. Die Destillation des vorbereiteten Produktes lieferte oberhalb 300° ein lichtgelbes Oel, auf 20 Grm. Chlorbenzol 13 Grm., welches allmälig unter Anhäufung kugliger Gruppen von Nadeln zu einer weissen Masse erstarrte. Diese zeigte angenähert die Zusammensetzung des Chlordiphenylketons. Gefunden 73.22 und 4.23 Proc. Kohlenstoff und Wasserstoff ber. w. u.

Behufs der Reinigung wurde die Masse zuerst aus Aether-Weingeist, dann aus heissem Weingeist umkrystallisirt. Das so erhaltene Produkt war reines Chlordiphenylketon,

$$C_{13} H_9 ClO \text{ oder } C_6H_4 Cl . CO . C_6 H_5.$$

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	72.26	72.05
Wasserstoff	4.15	4.16
Chlor	16.21	16.39.

Das Chlordiphenylketon krystallisirt aus Aether Weingeist in Büscheln von breiten glänzenden benzoesäureähnlichen Nadeln, aus heissem Ligroin erhält man feine weisse, zu Kugeln gruppirte Nadeln, und entstehen solche Kugeln zum Theil inmitten der Flüssigkeit. Von kaltem Weingeist wird das Chlordiphenylketon nur mässig gelöst, wenig von kaltem Ligroin, leicht von heissem Weingeist und ebenso von Aether; heiss gesättigte Ligroin- oder Weingeistlösungen erstarren zu einer aus weissen Nadeln gebildeten consistenten Masse. Der Schmelzpunkt des Ketons liegt bei 75.5°—76°; es erstarrt krystallinisch und destillirt oberhalb 300° unverändert über.

Bromdiphenylketon.

Was vom Chlordiphenylketon gesagt wurde, gilt in fast allen Einzelheiten ebenfalls vom Bromketon. Auch dieser Körper wird zunächst als Oel erhalten, das bald krystallinisch erstarrt und wie das Chlorketon gereinigt wird.

Die Verbrennung zweier sehr schön krystallisirter Präparate ergab:

	Gefunden.		Berechnet.
Kohlenstoff	59.98	59.60	59.77
Wasserstoff	3.52	3.50	3.45.

Das Bromdiphenylketon, $C_{13} H_9 BrO$ oder $C_6 H_4 Br . CO . C_6 H_5$,

schmilzt bei 81.5, erstarrt strahlig-krystallinisch und versiedet ohne Zersetzung.

Versuche zur Erlangung eines Cyandiphenylketons bei Anwendung von Cyanbenzol, Benzoesäure und Phosphorsäureanhydrid haben nur polymerisirtes Cyanbenzol, das sog. Kyaphenin, geliefert. Der Schmelzpunkt war der angegebene zu 224°, und die Verbrennung gab nahezu stimmende Werthe. In der That entsteht das Kyaphenin auch ohne Benzoesäure, wenn man das Cyanbenzol mit Phosphorsäureanhydrid auf 200° erhitzt.

Ebenso vergeblich waren Versuche, um aus Benzoesäure direct Benzoylbenzoesäure zu erhalten. Die Benzoesäure geht beim längern Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid in eine dunkle kohlige Masse über.

Druck war im Reactionsrohr nicht vorhanden, und muss also ein tiefgreifender Condensationsprocess stattgefunden haben.

Die Fettsäuren scheinen sich aromatischen Kohlenwasserstoffen gegenüber anders zu verhalten, wie die aromatischen Säuren.

Durch Erhitzen von Benzol mit Essigsäure und Phosphorsäureanhydrid, selbst auf 220°, war Methylphenylketon nicht zu erhalten. Das Rohr öffnete sich unter Druck; es entwich nachweisbar ziemlich viel Kohlendioxyd, ausserdem waren nur ganz geringe Mengen einer öligen wohlriechenden Substanz, vielleicht Diphenylketon, entstanden.

Die in dieser Abhandlung beschriebenen Synthesen bestätigen wenigstens auf dem Gebiete der aromatischen Körper, dass Säuren und Kohlenwasserstoffe, wenn anderweitige Verwandtschaften hinzugezogen werden, reagiren können, wie sonst die Alkohole und Säuren. Damit ist den Ketonsynthesen ein beträchtliches Feld gegeben — um so mehr, als das elegante Verfahren von Weith, von den Senfölen zu den Säuren überzugehen (VI, 418), die Beschaffung sonst mühsam erhältlicher aromatischer Säuren nun leicht macht.

Ein besonderes Interesse verdienen, wegen der Spaltungsverhältnisse durch Aetzalkalien, die gemischten und isomeren Ketone. Wir behalten uns die Versuche in dieser Richtung vor.

Zürich, Universitätslaboratorium, April 1873.

Correspondenzen.

159. E. Ludwig, Correspondenz aus Wien 1. April 1873.

Im Jahre 1870 constituirte sich in Wien auf Anregung eines Kreises von Fachmännern ein Verein, der sich „chemisch physikalische Gesellschaft" nannte und die Förderung der Chemie und Physik sich zur Aufgabe gemacht hat. Fast sämmtliche Physiker und Chemiker Wien's sind dem Vereine beigetreten, so dass nahezu Alles, was auf den Gebieten der Chemie und Physik in Wien gearbeitet wird, in den Sitzungen dieser Gesellschaft zur Verhandlung gelangt.

Von der Herausgabe eines Vereins-Journals wurde abgesehen, um einer unnützen Zersplitterung der Literatur vorzubeugen, dagegen hat man beschlossen, die Verhandlungen des Vereins, soweit sich dieselben auf Chemie beziehen, in Form von Correspondenzen den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft einzuverleiben, wie das seit längerer Zeit von anderer Seite geschieht.

Da ich mit der ehrenvollen Aufgabe betraut wurde, diese Correspondenzen zu besorgen, so will ich Ihnen in der Folge nach jeder Sitzung unserer Gesellschaft die mitgetheilten Arbeiten entweder im Originale oder im Auszuge einsenden, heute aber lasse ich ein vollständiges Verzeichniss der in diesem Vereinsjahr (seit 1. October 1872) gehaltenen Vorträge folgen, um Ihnen ein Bild von der Thätigkeit des Vereines zu geben. Bezüglich der bereits in verbreiteten Journalen publicirten will ich bloss die Titel der letzteren und den Ort der Publication anführen.

Sitzung vom 18. October 1872. Prof. T. Hinterberger Ueber das Excretin (Ann. Chem. und Pharm. Bd. 166, Heft 2.)

Hofrath Hlasiwetz bespricht die mit Kachler ausgeführte Arbeit: Ueber einige Derivate der Sulfocarbaminsäure (diese Berichte, 1872, pag. 802).

Sitzung vom 8. November 1872. Dr. Weidel. Ueber das Nicotin (Annal. Chemie und Pharm. Bd. 165, pg. 328).

Habermann: Ueber die Bildung von Tetrabromkohlenstoff aus Bromoform. Habermann hatte früher beobachtet (Annal. Chem. und Pharm. CLIX, 322), dass, wenn bromhaltiges Bromoform mit verdünnter Lauge überschichtet, sich selbst überlassen bleibt, es manchmal nach einiger Zeit zu Tetrabromkohlenstoff wird und ermittelte weiterhin durch eine Versuchsreihe, dass das Licht die Bedingung ist, unter welcher dies immer geschieht.

Er setzte Mischungen dieser Art mit der nöthigen Brommenge dem direkten Sonnenlichte und dem zerstreuten Tageslichte aus und verglich sie mit solchen, welche im Finstern verweilten.

Im ersten Falle waren Partien von 20 Grm. Bromoform in etwa 5 — 6 Tagen, im zweiten in dem Doppelten der Zeit völlig in dieser Weise umgewandelt; im Finstern hatten sich kaum Spuren CBr_4 gebildet.

Man kann selbst statt der verdünnten Lauge blosses klares Wasser anwenden, nur verläuft dann der Process um vieles langsamer. Habermann hat grössere Mengen CBr_4 nach dieser ganz mühelosen Methode dargestellt und bestätigt bezüglich der Eigenschaften desselben vollständig die letzten Beobachtungen von Groves und Bolas (Annal. Bd. 156, S. 60).

Sitzung vom 22. November 1872. Prof. Jos. Boehm sprach über die Bildung von Sauerstoff durch grüne in kohlensäurehaltiges Wasser getauchte Landpflanzen; er liefert den Beweis, dass nicht, wie man bisher annahm, die vom Wasser absorbirte Kohlensäure direct von den chlorophyllführenden Zellen aufgenommen werde, sondern dass sich die Versuchsobjecte vorerst mit einer kohlensäurehaltigen Atmosphäre bekleiden, um dann so zu fungiren, wie unter normalen Verhältnissen. Prof. Boehm gründet seinen Schluss auf folgende Thatsachen.

I. In kohlensäurehaltiges Wasser getauchte und dem Sonnenlichte exponirte Blätter von *Juglans* etc. sondern nur sehr wenig Gas ab, wenn die sich auf ihnen bildenden Bläschen gleich im Beginne ihres Auftretens sofort entfernt werden.

II. Die Gasabscheidung unterbleibt, wenn der Absorptionscoëfficient des Wassers für Kohlensäure entweder durch Erniedrigung der Temperatur oder durch Druck erhöht wird, während unter gleichen Verhältnissen gasförmige Kohlensäure noch zerlegt wird.

III. Die Gasabscheidung unterbleibt endlich auch, wenn man die Blätter vor dem Versuche mit Wasser injicirt und so die Bedingung für die Bläschenbildung auf denselben sehr vermindert. Injicirte Blätter von Landpflanzen bilden aber in kohlensäurehaltiger Atmosphäre noch viel Sauerstoff.

Prof. Boehm sprach ferner über die Respiration von Landpflanzen. Er fand bei Versuchen über die Zerlegung der Kohlensäure durch grüne isolirte Blätter von Landpflanzen in einer Mischung von Kohlensäure und Wasserstoff, dass die Menge des aufgetretenen Sauerstoffes stets grösser war, als das Volumen der verschwundenen Kohlensäure; bisweilen übertraf diese Differenz sogar das Volumen des Versuchsblattes.

Um die räthselhafte Provenienz dieses Gasüberschusses kennen zu lernen, musste die in Geweben lebender Pflanzen enthaltene Luft untersucht werden. Zu diesem Zwecke wurden die betreffenden Objecte in oft überbarometerlange, mit Quecksilber gefüllte Röhren eingeführt. Wider alle Erwartung war aber die Quantität des auf diese

Weise aus Blättern und Zweigen entwickelten Gases eine ganz enorme; das so erhaltene Gas bestand fast nur aus Kohlensäure. Weitere Versuche zeigten, dass hierbei das Quecksilber als solches keine Rolle spielt. Werden nämlich lebende Gewebe von Landpflanzen in eine sauerstofffreie Atmosphäre gebracht, so entbinden sie sofort Kohlensäure und zwar so lange, als sie überhaupt leben; grüne Blätter, bei einer Temperatur von beiläufig 20° C. gegen 48 Stunden. Die Menge der so erzeugten Kohlensäure variirt bei sonst gleichen Bedinnungen in hohem Grade mit der Temperatur.

Diese Erscheinung der Kohlensäureentwickelung von lebenden Pflanzen in sauerstofffreiem Medium ist ganz analog der Bier-Hefe, besonders bei ihrer sogenannten Selbstgährung; es schaffen sich die von Sauerstoff abgeschlossenen Organismen die zur Abwicklung ihrer Lebensprocesse nöthigen Kräfte durch „innere Verbrennung" (Adolf Mayer).

Werden grüne Blätter von Landpflanzen in Wasserstoffgas insolirt, so erfolgt nur eine sehr geringe Vergrösserung des Gasvolumens, bei dessen Analyse sich etwas Sauerstoff findet. Es reichen nämlich nur Spuren von dem eben genannten Gase hin, um bei chlorophyllhaltigen Pflanzen im Sonnenlichte die normale Respiration zu unterhalten. Werden grüne Blätter jedoch zuerst 3—4 Stunden bei Lichtabschluss und einer Temperatur von beiläufig 20° C. in Wasserstoffgas eingeschlossen und dann insolirt, so findet man oft 1—2 CC. Sauerstoff.

Blätter, welche länger als 12—15 Stunden bei Lichtabschluss im Dunkeln in Wasserstoff eingeschlossen wurden, fahren dann auch im Sonnenlichte fort, Kohlensäure zu erzeugen; sie haben die Fähigkeit verloren, sich den zur normalen Respiration nöthigen Sauerstoff aus Kohlensäure zu erzeugen.

Atmosphärische Luft, in welche *Juglans*-Blätter im Sonnenlichte eingeschlossen wurden, blieb bei 30° C. in qualitativer und quantitativer Beziehung ungeändert; bei einer Temperatur aber von 39—40° C. einerseits und von 6—10° C. andrerseits wurde durch den Respirationsprocess mehr Kohlensäure gebildet als zerlegt.

Ebenso wie im Dunkeln verhielten sich *Juglans*-Blätter in einer indifferenten, irrespirablen Atmophäre bei Einwirkung von jenem Lichte, welches durch eine Lösung von Kupferoxydammoniak fast aller gelben und rothen Strahlen beraubt war. Es wurde nicht nur keine Kohlensäure zerlegt, sondern erzeugt. Dasselbe war der Fall bei Beleuchtung der Apparate mit Gaslicht.

Correspondirende Versuche mit Wasserpflanzen ergaben mancherlei abweichende Resultate, welche durch weitere Untersuchungen zu vervollständigen Prof. Boehm sich vorbehält.

Der Vortragende bemerkt am Schlusse, dass man reines Knallgas

mit Sicherheit nur dann erhält, wenn man den electrolytischen Apparat in kochend heisses Wasser stellt. Es ist dies bei Gasanalysen, wo es sich um nur sehr geringe Sauerstoffmengen handelt, von besonderer Wichtigkeit.

Sitzung vom 13. December 1872. Hofrath von Schrötter bespricht das von ihm eingeschlagene Verfahren, die Tellurschliche von Nagyág in Siebenbürgen aufzuarbeiten. Die Schliche wird zuerst mit verdünnter, dann mit concentrirter Salzsäure behandelt und zwar mit letzterer unter Erwärmung. Es werden hierdurch eine Menge fremdartiger Körper, insbesondere auch ein grosser Theil des Antimons und Arsens daraus entfernt, was die folgenden Operationen wesentlich erleichtert. Selbst eine reiche Schliche verliert hierdurch mehr als die Hälfte ihres Gewichtes.

Die nach dieser Behandlung so gut wie möglich ausgewaschene Schliche wird nun mit concentrirter Salzsäure, jetzt aber unter Zusatz von mit ihrem gleichen Volumen Wasser verdünnter Salpetersäure, und unter Erwärmung behandelt. Von letzterer wird noch so lange zugesetzt, als noch eine Reaction, die anfangs ziemlich heftig ist, stattfindet.

Nach Beendigung dieser Operation wird die Masse gut ausgewaschen und zwar unter Zusatz von Salzsäure, um Tellur und Antimon in Lösung zu erhalten.

Das Filtrat wird nun abgedampft, um die ebenfalls noch darin enthaltene Salpetersäure zu vertreiben und dann das Gold mit Eisenvitriol gefällt. Es scheidet sich hierbei meistens mit dem Golde etwas Tellur ab.

Durch Schmelzen des ersteren unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natron und Salpeter erhält man jedoch einen ganz reinen Goldregulus.

Aus dem Filtrate kann das Tellur entweder durch Zink oder besser sogleich durch schweflige Säure gefällt werden. War die Flüssigkeit hinlänglich sauer, und wäscht man das gefällte Tellur mit Salzsäure enthaltendem Wasser gut aus, so erhält man sogleich ziemlich reines Tellur.

Statt dieses Vorganges kann man auch gleich aus der ersten Lösung das Gold und das Tellur zusammen mit schwefliger Säure fällen. Man trennt dann beide Metalle, nachdem man alle Salzsäure durch Auswaschen beseitigt hat, mit Salpetersäure. Die hierbei sich abscheidende tellurige Säure wird in Salzsäure gelöst, nachdem die Salpetersäure entfernt wurde. Man erhält auf diese Weise sogleich weit reineres Tellur.

Aus dem viel Quarz enthaltenden Rückstande nach der Behandlung mit Königswasser, der das Silber als Chlorid beigemengt enthält, und zwar neben Bleichlorid, schwefelsaurem Bleioxyd, Antimonoxy-

chlorid, kann man dasselbe je nach der Menge des verarbeiteten Materials auf verschiedene Arten gewinnen. Bei einem Versuche, der ein gutes Resultat gegeben hat, wurde verfahren, wie folgt: Zuerst wurden die gröberen Quarzkörner mittelst eines feinen Drahtsiebes von den feineren Theilen getrennt und dann die Metallsalze mittelst in die breiartige Masse gelegten Zinkbleches reducirt, wozu eine längere Zeit nothwendig ist. Endlich wurde unter Zusatz von etwas Blei die vorher getrocknete Masse soweit erhitzt, bis das Zinkchlorid entfernt war.

Der zurückbleibende Rückstand wurde nun mit concentrirter Schwefelsäure gekocht und so das Silber gelöst.

Auch durch Lösungsmittel des Silberchlorids lässt sich dasselbe von dem Quarze trennen.

Die näheren Details des angegebenen, im Grossen sehr gut ausführbaren Verfahrens enthält die in den Sitzungsberichten der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien nächstens erscheinende Abhandlung, sowie auch die angewandte Methode der vollständigen Reinigung des Tellurs.

Sitzung vom 10. Januar 1873. Ihr Correspondent spricht über zwei Arbeiten, von denen die eine die chemische Formel des Epidots, die andere die Constitution des Atakamits zum Gegenstande hat; die erstere ist in den Annal. der Chemie u. Pharm. Bd. 165, S. 217 bereits ausführlich publicirt.

Die Untersuchung über den Atakamit wurde mit sehr sorgfältig ausgesuchten, von allen fremden Beimengungen freien Krystallen vorgenommen, welche von Wallaroo in Australien stammten. Die Analyse ergab Resultate, welche mit den aus der Formel $Cu_2 Cl O_3 H_3$ berechneten übereinstimmen.

Beim Erhitzen zerlegt sich der Atakamit; wird die Operation vorsichtig geleitet, so entweichen Wasserdämpfe, und es bleibt ein Gemenge von Kupferoxyd und Kupferchlorid zurück, aus dem man durch Wasser das Letztere ausziehen kann. Diese Zersetzung beginnt erst bei 220° und schreitet selbst bei 250° C. nur sehr langsam vorwärts, so dass mehrere Tage zur vollständigen Zersetzung erforderlich sind.

Steigt die Temperatur über 250° C., so entweicht neben den Wasserdämpfen auch etwas Salzsäure, welche offenbar aus der Einwirkung des Wassers auf das Kupferchlorid resultirt.

Wasser übt in der Hitze auf den Atakamit keine merkliche Wirkung aus; als das Mineral mit Wasser im zugeschmolzenen Glasrohre mehrere Stunden auf 200° C. erhitzt wurde, zeigte sich keine Veränderung.

Man hat bisher den Atakamit entweder als eine moleculare Verbindung eines Kupferoxychlorides mit Wasser oder als eine solche

von Kupferchlorid mit Kupferhydroxyd aufgefasst. Gegen diese Anschauungen spricht aber ganz entschieden die Stabilität des Minerals bei höherer Temperatur einerseits und die bei 250° C. erfolgende totale Zersetzung, so dass nach dem Entweichen der Wasserdämpfe der Rückstand nicht mehr im Stande ist, in die ursprüngliche Verbindung überzugehen, wenn man ihn mit Wasser in Berührung bringt.

Will man den erwähnten Thatsachen Rechnung tragen, so kann man den Atakamit nicht als eine moleculare Vereinigung zweier Verbindungen betrachten, man ist vielmehr genöthigt, einen Kern von Kupferatomen anzunehmen, an welchen Chlor und Hydroxylgruppen gebunden sind, dann aber muss man das Kupfer als vierwerthiges Element betrachten.

Je nachdem man als empirische Molecularformeln für den Atakamit $Cu_2 Cl O_3 H_3$ oder das Doppelte derselben $Cu_4 Cl_2 O_6 H_6$ annimmt, würden sich die rationellen Formeln in folgender Weise gestalten:

$$\begin{array}{ll} Cu\,(OH)\,Cl & Cl_2\,Cu\cdots Cu\,(OH)_2 \\ \vdots & \vdots \\ Cu\,(OH)_2\,, & (OH)_2\,Cu\cdots Cu\,(OH)_2 \end{array}$$

Aehnliche Verhältnisse, wie die für den Atakamit soeben besprochenen, zeigen sich auch beim Brochantit. Ein sehr reines, gut krystallisirtes Material von Rezbanya in Siebenbürgen lag zur Untersuchung vor; die Analyse führte zu der Formel $Cu_4 S O_{10} H_6$. Bei 300° C. bleibt der Brochantit noch ganz unverändert, und erst bei noch viel höherer Temperatur zerlegt er sich, indem Wasser entweicht und ein Gemenge von schwarzem Kupferoxyd und Kupfersulfat zurückbleibt. Legt man die oben erörterten Anschauungen zu Grunde, so gelangt man für den Brochantit zu folgenden Constitutionsformeln:

$$\begin{array}{l} (SO_4)\,Cu\cdots Cu\,(OH)_2 \\ \vdots \qquad\quad \vdots \\ (OH)_2\,Cu\cdots Cu\,(OH)_2 \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} (OH)_2\,Cu{=}{=}Cu\text{-}\,(SO_4)\text{-}\cdots Cu{=}{=}Cu\,(OH)_2 \\ \qquad\qquad\quad \vdots \qquad\qquad\qquad \vdots \\ \qquad\qquad (OH) \qquad\qquad\quad (OH) \end{array}$$

Das Verhalten auch anderer Kupferverbindungen, z. B. des Malachits, der Kupferlasur und der sogenannten basischen Kupfersalze, welche künstlich dargestellt worden sind, lässt sich auf dem hier eingeschlagenen Wege viel besser und ungezwungener erklären als durch die Annahme molecularer Anlagerung.

Sitzung vom 24. Januar 1873. Dr. H. Weidel erörtert in einer vorläufigen Mittheilung, dass durch eine von Prof. Hlasiwetz veranlasste Untersuchung über einige Alkaloide das schon oft angestrebte Ziel erreicht wurde, aus denselben stickstofffreie, aber sauerstoffhaltige, wohl charakterisirte Verbindungen darzustellen, die unzweifelhaft ein neues Licht auf die Constitution dieser wichtigen Verbindungen zu verbreiten geeignet sein werden.

Dieses Resultat wurde bereits erhalten bei dem Cinchonin, dem Berberin und dem Veratrin, und es scheint, dass alle echten Alkaloide in derselben Weise sich verhalten.

Am weitesten gediehen sind die Vorversuche mit dem Cinchonin, welches bei einer, in besonderer Weise geleiteten Oxydation zwei stickstoffhaltige Verbindungen liefert, deren eine die Natur einer Säure besitzt, die sehr gut krystallisirt und sehr schön krystallisirte Salze giebt.

Diese Säure entlässt, mit nascirendem Wasserstoffe behandelt, ihren Stickstoff als Ammoniak und verwandelt sich in eine andere, stickstofffreie, starke, dreibasische Säure, welche gleichfalls krystallisirt und nach ihren allgemeinen Eigenschaften gewissen Pflanzensäuren sehr ähnlich ist.

Die zweite bei der Oxydation des Cinchonins auftretende Verbindung muss noch genauer studirt werden, um sie charakterisiren zu können.

Auch sie ist krystallisirt und soweit die analytischen Daten bis jetzt einen Schluss gestatten, scheinen in dem Cinchonin, welches die Formel $C_{20}H_{24}N_2O$ besitzt, zwei Atomgruppen, deren eine C_{11}, die andere C_9 einschliesst, vereinigt zu sein; jene Säure, deren Stickstoff eliminirbar ist, scheint von der Gruppe mit C_{11}, die andere Verbindung von jener mit C_9 (zugleich der Kohlenstoffgehalt des Chinolins) abzustammen.

Die angekündigten Verbindungen sind von allen bisher beschriebenen Oxydationsprodukten des Cinchonins verschieden. Es ist beabsichtigt, die Untersuchung auf alle leicht in grösserer Menge zu beschaffenden Alkaloide auszudehnen und durch diese vorläufige Mittheilung der ersten Hauptresultate soll nur die Priorität derselben gewahrt und der Arbeit selbst ein ungestörter Verlauf gesichert sein.

Ihr Correspondent referirte in derselben Sitzung über eine in seinem Laboratorium von J. Mauthner ausgeführte Arbeit über das Neurin, welche bereits in den Annal. d. Chem. u. Pharm. (Bd. 166, 2. Heft) publicirt ist.

Sitzung vom 7. Februar 1873. Dr. R. v. Drasche sprach über Serpentin. Eine eingehende mikroskopische Untersuchung von verschiedenen Serpentinen liess, da man letztere aus so verschiedenen Gesteinen entstanden dachte, auf eine grosse Mannigfaltigkeit derselben unter dem Mikroskope schliessen.

Dieselbe findet jedoch nicht statt, und kann man die Serpentine nach ihrem mikroskopischen Verhalten in zwei Gruppen theilen. Die erste Gruppe zeigt noch deutliche Reste von Olivin, etwas Magneteisen, Bronzit oder Diallag. Die Gesteine dieser Gattung geben annähernd die theoretische Formel des Serpentins. Gesteine von Kraubat in Steiermark, Snarum in Norwegen, Brixlegg in Tirol, Galway-Inseln, Easton in Pennsylvanien u. s. w. gehören in diese Gruppe.

Die Gesteine der zweiten Gruppe zeigen sich unter dem Mikroskop aus einem rhombischen, gut theilbaren Minerale, etwas Magneteisen, Diallag oder Bronzit zusammengesetzt.

Die chemische Zusammensetzung dieser Gesteine zeigt zum Theile die gewöhnliche des Serpentin, theils weicht sie, wie die vorgenommenen Analysen ergaben, bedeutend von derselben ab. So enthält ein Serpentin von Heiligenblut nur 8.4 pCt. Wasser. Härteversuche an diesen Gesteinen ergaben, dass sie aus wenigstens zwei Mineralien bestehen müssen, einem von der Härte des Talkes und einem anderen von Feldspathhärte. Schlemmversuche und Analyse des feinsten Schlemmpulvers führten zu keinem Resultate, da der Unterschied in den specifischen Gewichten der beiden Mineralien zu gering ist. Durch Vergleiche mit Analysen von Bronziten und Bastiten gelangte ich zur Ansicht, dass die Gesteine der zweiten Gruppe Bronzit-Bastit-Gesteine seien, deren wechselnde chemische Zusammensetzung sich aus dem Ueberhandnehmen oder Zurücktreten eines der beiden Gemengtheile erklärt.

Die mikroskopische Untersuchung, welche nur ein rhombisches Mineral nachwies, stimmt mit dieser Ansicht vollkommen überein. Bastit wäre das weiche, Bronzit das harte Mineral. Gesteine von Heiligenblut in Kärnten, Windisch-Matrey in Tirol, Greiner im Zillerthal, Mayo in Irland u. s. w. gehören in diese Gruppe.

---

160. Felix Wreden, aus St. Petersburg vom 2./14. und 13./25. April 1873.

H. Petriew hat eine ausführliche Abhandlung über Azoderivate aus flüssigem und festem Nitrotoluol sowie über Oxydationsproducte aus Azobenzol in den Verhandlungen der Naturforschergesellschaft zu Odessa (1873) veröffentlicht, aus welcher ich folgende neue Thatsachen und Zusätze (S. d. Ber. IV, 934 u. Zeitsch. f. Ch. VI, 30, 265 u. 266) mittheilen will.

Reines β-Azotoluol [1]) ist blos durch Oxydation aus der entsprechenden reinen Hydroverbindung erhalten; es schmilzt bei 144° bis 145°, sublimirt unzersetzt, löst sich schwieriger in Alkohol, als α-Azotoluol. β-Mononitroazotoluol (Schmelzp. 76°) und β-Dinitroazotoluol (Schmelzp. 1100°) werden beim Erwärmen von β-Azotoluol mit Salpetersäure (sp. Gw. 1.4) erhalten. Beim Erkalten einer alkoholischen Lösung scheiden sich gelbe Nadeln des Dinitro-

[1]) Um Raum zu sparen bezeichne ich die vom flüssigen Nitrotoluol abstammenden Verbindungen mit α-, die vom festen mit β-. D. Cor.

körpers aus; aus der Mutterlauge wird der Mononitrokörper in weissen Nadeln erhalten. Stärkere Salpetersäure (1.54) führt β-Azotoluol in dasselbe Trinitroazoxytoluol (Schmelzp. 201), welches früher (l. c.) aus α-Azotoluol erhalten worden ist, über. β-Monobromazotoluol, durch directe Einwirkung von Brom erhalten, stellt concentrisch gruppirte Nadeln dar (Schmp. 136°), welche in Alkohol und Aether schwerlöslich, leicht löslich in Chloroform und Benzol sind, in höherer Temperatur unzersetzt sublimiren.

β-Mononitroazoxytoluol (Schmp. 84°) und β-Dinitroazoxytoluol (Schmp. 145°) werden durch Erwärmen von β-Azoxytoluol (Schmp. 59°) mit HNO_3 (1.4) erhalten. Beide krystallisiren in gelben Nadeln und können durch Alkohol, in welchem die Dinitroverbindung unlöslich ist, getrennt werden. Stärkere Salpetersäure giebt das obenerwähnte Trinitroazoxytoluol (Schmp. 201°. Ausser Monobromazoxytoluol (Melms, d. Ber. III, 552) hat H. Petriew durch Auflösen von β-Azoxytoluol in nicht gekühltem Brom β-Dibromazoxytoluol, als in Alkohol schwierige lösliche Nadeln (Schmp. 138°) erhalten.

α-Hydroazotoluol (Schmp. 165°) ist in trockenem Zustande bei Luftabschluss beständig, wird aber von Alkohol oder Wasser in Azo- und Azoxytoluol übergeführt, rascher beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung oder mit Thierkohle. Salpetrige Säure wandelt α-Hydroazotoluol vollständig in Azoxytoluol um. Wird trockenes Unterchlorigsäuregas in eine ätherische Lösung von α-Hydroazotoluol geleitet, so erhält man ein in Wasser leicht lösliches weisses Pulver; letztere Lösung giebt mit Silber- und Kupfernitrat unlösliche Niederschläge, aus welchen Alkalien einen krystallinischen, in Wasser schwer-, in Alkohol und Aether leicht löslichen (Schmp. 112°) in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirenden Körper abscheiden, welcher, nach der Analyse des Salzes $C_{14}H_{16}N_2\,2HCl$ (gef. 58.86 pCt. C und 6.65 pCt. H), ein isomeres Tolidin zu sein scheint, doch sind die Salze noch nicht genauer untersucht. Ausserdem bilden sich bei Einwirkung von Unterchlorigsäuregas auf α-Hydroazotoluol in ätherischer Lösung Azoxytoluol und ein Additionsproduct, nach der Gleichung:

$$3C_{14}H_{16}N_2 + 2Cl_2O = C_{14}H_{16}N_2\,2HCl + C_{14}H_{16}N_2Cl_2O + C_{14}H_{14}N_2O.$$

Wird Azobenzol in essigsaurer Lösung mit Chromsäure in zugeschmolzenen Röhren bei 150—250° oxydirt, so erhält man Azoxybenzol. Wird Azobenzol wiederholt mit HNO_3 (1,54) gekocht, bis die Lösung farblos bleibt, so krystallisiren beim Erkalten lange Nadeln von Trinitroazoxybenzol aus, welches identisch mit G. Schmidt's Trinitroazoxybenzol ist. Aus der Mutterlauge scheidet Wasser eine klebrige Masse ab, welche aus alkoholischer Lösung in langen gelben Nadeln (Schmp. 85°) anschiesst. Zwei Verbrennungen führen zu der

Formel des Dinitrobenzols (Gef. 42.43 — 42.32 pCt. C u. 2.50—2.7 pCt. H. Um die intermediären Oxydationsproducte darzustellen, wurde Trinitroazoxybenzol, in concentrirter Salpetersäure gelöst, mit Chromsäure in zugeschmolzenen Röhren circa 12 Stunden bei 180°—200° oxydirt, das Reductionsproduct mit Wasser ausgefällt, mit Aether und Alkohol gewaschen; aus Salpetersäure, Benzol oder Chloroform umkrystallisirt, bildet es undeutliche Körner, oder feine Nadeln (Schmp. 102°.) Die Analysen führen zu der Formel eines Dioxytrinitroazobenzols (Oxytrinitroazoxybenzol).

$C_{12} H_7 (NO_2)_3 N_2 O_2$ (Gef. 41.28—41.22—41.24 pCt. C, 2.28 bis 2.25—2.21 pCt. H u. 19.96 pCt. N). Wird letzteres weiter oxydirt unter den angeführten Bedingungen, so bildet sich Trioxytrinitroazobenzol $C_{12} H_7 (NO_2)_3 N_2 O_3$ (Gef. 39.07—39.48 pCt. C u. 2.17 bis 1.92 pCt. H); dasselbe scheidet sich aus Chloroform, oder Aether, in denen es leicht löslich ist, als Oel ab, welches allmälig zu einer gelben Krystallmasse erstarrt (Schmp. 52); beim Schmelzen auf einem Uhrglase explodiren die Krystalle.

In der Chemischen Gesellschaft sind folgende Mittheilungen gemacht worden:

Hr. A. Jeltekow hat Methylenbromid mit dem 15—20fachen Volum Wasser und überschüssigem Bleioxyd (od. Bleicarbonat) einige Stunden bei 140—150° in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt und nach beendeter Einwirkung Bromblei, Aethylenglycol nebst Spuren von Aethylenoxyd als einzige Reactionsproducte erhalten. Mit Aethylenchlorid verläuft die Reaction in derselben Richtung (bei 170°). Auf die Thatsachen gestützt, nimmt Hr. J. an, dass die Bildung von Aldehyd, bei Einwirkung von Wasser allein auf Aethylenbromid (Carius-Ann. Ch. u. Phrm. 131.173) durch die Gegenwart von freier, bei der Reaction sich bildender Bromwasserstoffsäure bedingt sei.

Propylenbromid giebt unter den angeführten Bedingungen Aceton; dagegen bei 93° siedendes Propylenchlorid (bei 170°) — Aceton, Propylenglycol und Spuren einer Silbersalze reducirenden Substanz (Propylenoxyd, od. Propylaldehyd). Aus 24 Gr. Propylenchlorid sind 2.5 Gr. Aceton und 5 Gr. wasserfreien Propylenglycols (Sdp. 185 bis 186°) erhalten worden. Folglich bildet sich Aceton, gleichviel, ob in der Flüssigkeit freie Haloïdwasserstoffsäure enthalten ist (Linnemann Ann. Ch. u. Pharm. 161.59), oder nicht.

Hr. D. Mendelejew hat eine Mittheilung über die Atomgewichte von Cerium, Didym und Lanthan gemacht. Da die Abhandlung in deutscher Sprache erscheinen wird, so beschränke ich mich auf folgendes fragmentarische Referat. M. hält die von ihm früher (Ann. Ch. u. Pharm. Suppl. 8.133) vorgeschlagenen Abänderungen an den Atomgewichten besagter Metalle aufrecht und theilt nähere Betrachtungen über Rammelsberg's bezügliche Einwürfe (d. Ber. VI, 84) mit.

Dem braunrothen (sechsgliedrigen) Ceroxydsalze Rammelsberg's $3\,(CeSO_4)\,Ce_2\,(SO_4)_3\,21\,H_2O$ (Ce = 92) giebt M. die Formel $Ce_2O_3\,(SO_3)_3\,Ce_2O_4\,(SO_3)_4\,24\,H_2O$ (Ce = 138). In dem zweiten Salze Rammelsberg's

$CeSO_4\,2\,(Ce_2\,(SO_4)_3)\,9\,(Am_2SO_4)\,12\,H_2O$ (Ce = 92), von orangerother Farbe, welches Mendelejew's Anschauungsweise widerspricht, weil es bei Ce = 138 zu einem unmöglichen Oxyde $Ce_{10}O_{21}$ führt, nimmt Letzterer das Oxyd CeO_2 an, was völlig mit den analytischen Daten von Rammelsberg übereinstimmt. In solchem Falle lässt sich die Zusammensetzung des besagten Doppelsalzes durch die Formel $Ce(SO_4)_2\,3(Am_2SO_4)\,4H_2O$ (Ce = 138) ausdrücken, welche noch genauer mit Rammelsberg's gefundenen Mittelwerthen übereinstimmt, als dessen Formel. Nämlich:

	Mittelwerthe nach Rammelsberg	Ber. nach Rammelsberg's Formel (Ce = 92): $CeSO_4\,2\,(Ce\,(SO_4)_3\,2\,(Am_2\,(SO_4)\,12\,H_2O$.	Differenz zwischen den ber. u. gef. Werthen	Ber. nach Mendelejew's Formel Ce = 138: $Ce\,(SO_4)_2\,3\,(Am_2SO_4\,4\,H_2O$	Differenz zwischen den ber. u. gef. Werthen
Am_2O	19.17	18.45	+ 0.72	19.55	— 0.38
SO_3	50.01	50.47	— 0,46	50.13	— 0.12
CeO_2	21.85	22.34	— 0.49	21.30	+ 0.55
H_2O	8.97	8.52	+ 0.20	9.02	+ 0.15
		im Mittel	+ 0.47	im Mittel	+ 0.27

Da die übrigen bekannten Cersalze auch nach Rammelsberg dem neuen Atomgewicht nicht widersprechen, so theilt M. alle Cersalze in folgende 3 Classen: Ceroxydulsalze (Ce_2X_6 od. CeX_3), Ceroxyduloxydsalze ($Ce_2X_6.Ce_3X_{21}$ od. Ce_2X_7; vielleicht noch Ce_3X_8) und Ceroxydsalze (Ce_2X_8 od. CeX_4 früher Ce_3O_4). Auf Rammelsberg's Bemerkung, dass Ceroxyd Salzsäure zersetze, wozu die zur selben Gruppe gehörigen Bioxyde, TiO_2 u. ZrO_2, wenn die Formel des ersteren CeO_2 ist, nicht befähigt sind, erwidert M. unter Anderem,

dass daraufhin auch H_2SO_4 und H_2TeO_4 als einander nicht analoge Verbindungen anzusprechen wären, dass in der paaren Reihe (Gr. IV) TiO_2, ZrO_2, CeO_2, LaO_2, ThO_2 Ceriumoxyd den Charakter eines Hyperoxyds besitzen kann, weil es den Uebergang von den ersteren zwei sauren Bioxyden zu den letzteren zwei Basen vermittelt. Auf Rammelsberg's Hinweis, dass Didymoxyd dem Cadmiumoxyd isomorph sei, sowie Ceroxyd dem Magneteisenstein, was gegen die Formeln Di_2O_3 und CeO_2 spreche, erinnert M. an den von Rammelsberg beobachteten Isomorphismus zwischen $FeNb_2O_6$, $FeWO_4$, Ta_2O_5, WO_3, TiO_2.

Hr. A. Popow hat bei Oxydation von Dibenzylketon $(C_6H_5CH_2)_2CO$ (5 Gr.) mit Kaliumbichromat (15 Gr.) und Schwefelsäure (5 Gr. in 100 C.C. Wasser) Benzoësäure und Kohlensäuregas erhalten. Das Auftreten letzteren Gases, statt der erwarteten Phenylessigsäure, dürfte eine Erklärung in der schon von Müller und Strecker beobachteten leichten Oxydirbarkeit der Phenylessigsäure finden. Ueber Dibenzylketon theilt er mit, dass 150 Gr. phenylessigsauren Calciums bei der trockenen Destillation 55 Gr. Rohproduct liefern, welches nach Zusatz von Natriumbisulfit krystallisirt, und zwar bildet sich keine Doppelverbindung, sondern die Krystalle stellen reines Dibenzylketon vor, welches bei 30° schmilzt und bei 320—321° siedet.

Die Regelmässigkeit bei der Oxydation der Benzoësäureketone wird an dem Propylphenylketon bestätigt, indem letzteres als Oxydationsprodukte (5 Gr. Keton, 30 Gr. $K_2Cr_2O_7$, 10 Gr. H_2SO_4 in 100 C.C. Wasser) Benzoë- und Propionsäure liefert. Aus 200 Gr. Calciumbutyrat und 166 Gr. Calciumbenzoat (in 10 Portionen) sind 164 Gr. Rohprodukt erhalten worden. Reines Propylphenylketon ist eine farblose Flüssigkeit (sp. Gew. 0,992 bei 15°), von aromatischem Geruch, welche bei 218—221° siedet und mit Natriumbisulfit keine krystallinische Doppelverbindung liefert. [1])

Ausserdem hat Hr. A. Popow gefunden, dass gewöhnlicher Amylalkohol, nachdem er mit Alkali- oder Chlorcalciumlösung (nach Chapman) bearbeitet worden ist, beim Fractioniren keine zuerst übergehenden, die Polarisationsebene stärker drehenden Fractionen liefert. Dagegen gelingt es durch directes Fractioniren von käuflichem Amylalkohol stärker drehenden Alkohol darzustellen.

Hr. Tschirvinsky berichtet über einige Derivate des Monoxyazobenzols (Phenoldiazobenzol). Reines Monoxyazobenzol krystallisirt in ziegelrothen rhombischen Prismen (Schmp. 150°), ist in siedenden schwachem Weingeist und Toluol löslich, etwas in siedendem Wasser, die ammoniakalische Lösung giebt mit $AgNO_3$ einen gallertartigen Niederschlag, welcher beim Stehen krystallinisch wird. Salpetersäure wandelt das Monoxyazobenzol in Pikrinsäure um. Benz-

[1]) Vergl. hierzu Schmidt und Fieberg, S. 498 dieses Heftes. W.

oxyazobenzol (Schmp. 186°) $C_{12}H_9N_2O.(C_7H_8O)$ ist leicht löslich in Toluol, schwieriger in Aether, am wenigsten in Weingeist, krystallisirt in Tafeln, Warzen, oder Tetraëdern. Monosulfooxyazobenzolsäure $C_{12}H_9N_2O(HSO_3)$, durch Erwärmen von 1 Th. Oxyazobenzol mit 3—4 Th. rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhalten und durch das Baryumsalz gereinigt, stellt in Wasser leicht lösliche, wohlausgebildete Octaëdercombinationen dar. Das schwerlösliche Baryumsalz $C_{12}H_9N_2O(baSO_3)+H_2O$ krystallisirt in goldgelben Blättchen. Das leichtlösliche Cu-salz und das Mg-salz enthalten $3H_2O$, das Kaliumsalz ist wasserfrei.

Die HH. A. Buttlerow und B. Gorjainow (S. d. Ber. VI, 196) mit Versuchen zur Polymerisation der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} aus der Aethylenreihe beschäftigt, theilen weiter mit, dass Aethylen weder durch Schwefelsäure (selbst rauchende) noch durch Fluorbor bei anhaltendem Erhitzen des Gemenges bis auf 200° polymerisirt werde. Mit Schwefelsäure liefert Aethylen (bei 160°) eine reichliche Ausbeute an Alkohol (l. c.). Propylen wird von Schwefelsaure und Fluorbor schon bei Zimmertemperatur polymerisirt. Ebenso Isobutylen. So erhält man beständig bei Darstellung von Trimethylcarbinol aus Isobutylen, wozu schwächere Schwefelsäure (3 Th. engl. Schwefels., 1 Th. Wasser) angewandt wird, ein neutrales Oel, welches zur Hälfte bei 173—176° siedet; der übrige Theil geht von 176—215° über. Die bei 173—176° übergehende Fraction besteht aus Isotributylen $C_{12}H_{24}$. Isodibutylen scheint somit bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Isobutylen sich nicht zu bilden. Hr. A. Buttlerow bemerkt, dass er bei Darstellung von Trimethylcarbinol nach Linnemann (aus Isobutyljodür, Essigsäure und feuchtem Silberoxyd) nicht die von Letzterem angegebene Ausbeute an reinem Trimethylcarbinol habe erzielen können, dass die erhaltene alkoholartige Flüssigkeit ein Gemenge von Trimethylcarbinol und Isobutylalkohol vorstelle. Hr. B. möchte genauere Angaben über die angeführte interessante Bereitungsart ersteren Alkohols durch seine Notiz von Seiten Linnemann's hervorgerufen haben.

Hr. A. Buttlerow empfiehlt zur Darstellung von Methyljodür in einem Kolben mit zwei Rückflusskühlern, Methylalkohol mit der nöthigen Menge rothen Phosphors zu erhitzen unter beständigem Hinzufügen von Jod durch das weite innere Rohr eines von den zwei Kühlern. In 5—6 Stunden kann auf diese Art 1 Kgrm. Jod verarbeitet werden. Zur Darstellung von Isobutyljodür leitet er in 500 G. siedenden Isobutylalkohols gewaschenes Jodwasserstoffgas, welches in einem zweiten Kolben durch allmäliges Zufliessenlassen von Wasser zu Jodphosphor entwickelt wird; zu beiden Seiten des Waschkugelapparates sind Sicherheitskugelröhren angebracht. Die entsprechende Menge Jodphosphor wird auf einmal bereitet, indem in einem geräu-

migen, trockenen Kolben zu 1300 Gr. Jod 100 Gr. weissen Phosphors in grossen, trockenen Stücken auf einmal gebracht werden. Aus 500 Gr. Alkohol werden 1250 Gr. Jodür erhalten. Tertiäres Butyljodür bereitet Hr. A. Buttlerow indem er Isobutylen von wässriger Jodwasserstoffsäure (bei + 10° gesättigte Lösung in dem von ihm beschriebenen (S. d. Ber. III, 422) Apparate unter beständiger Kühlung absorbiren lässt. Aus 200 Gr. Isobutyljodür dargestelltes Isobutylen liefert 130—140 Gr. tertiäres Butyljodür.

Hr. F. Flavitzky macht eine vorläufige Mittheilung über zwei von ihm dargestellte Amylene. Das eine Amylen, durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf Amyljodür aus inactivem Gährungsamylalkohol erhalten, siedet bei 25°, verbindet sich bei Zimmertemperatur mit Brom; bei Erwärmen auf 100° in zugeschmolzenen Glasröhren mit rauchender Salzsäure geht es vollständig in eine bei 85—86° siedende Chlorwasserstoffverbindung über, welche mit Wasser gekocht einen über 100° siedenden Alkohol liefert. Das andere isomere Amylen siedet bei 35°, wird bei Einwirkung von P_2O_5 auf Aethyl-Amyläther erhalten, wobei ein Gas, wahrscheinlich Aethylen entweicht.

Hr. W. Hemilian hat gefunden, dass schwefligsaures Ammonium dem schwefligsaurem Kalium bei Darstellung organischer Sulfosäuren (Strecker) vorzuziehen ist. Bei anhaltendem Kochen der entsprechenden Haloïdderivate mit einer wässrigen Lösung von $(NH_4)_2SO_3$ verläuft die Reaction glatt nach der Gleichung

$$RCl + (NH_4)_2SO_3 = NH_4Cl + R.NH_4.SO_3$$

Durch Kochen des Reactionsproduktes mit Bleioxyd und Zersetzen des gebildeten Bleisalzes mit H_2S wird die freie Sulfosäure dargestellt. Nach diesem Verfahren hat H. H. aus reinem α-brombuttersaurem Aethyläther die α-Sulfobuttersäure $CH_3 - CH_2 - CH\begin{cases}HSO_3\\HCO_2\end{cases}$ erhalten. Dieselbe ist identisch mit der vom Verfasser bei Einwirkung von $HClSO_3$ auf Buttersäure erhaltenen (d. Ber. VI, 196) sowie mit Hofmann und Buckton's Säure. Die Gruppe HSO_3 lagert sich als in's Normalbuttersäuremolekül eintretend an das mit CO_2H verbundene Kohlenstoffatom (wie Cl und Br) an.

Verfasser hat auch β-Sulfobuttersäure dargestellt. Zu dem Zwecke wurde Geuther's Aethyldiacetsäure durch Natriumamalgam nach Wislicenus in β-Oxybuttersäure $CH_3 - CH(HO) - CH_2.CO_2H$ übergeführt, aus dem erhaltenen Natriumsalz vermittelst PCl_5 β-Chlorbuttersäurechlorid bereitet, aus letzterem der bei 150—160° siedende Aethyläther. Durch Kochen dieses Aethers mit einer Lösung von $(NH_4)_2SO_3$ ist die β-Sulfobuttersäure

$$CH_3 - CH(HSO_3) - CH_2.CO_2H$$

dargestellt worden; sie stellt eine durchsichtige hygroskopische Gallerte dar. Die Pb-, Ba- und Ca-Salze krystalliren nicht und wer-

den als flockige Niederschläge beim Versetzen der wässrigen Lösungen mit Alkohol erhalten. Das Ba-Salz hält hartnäckig 1 H_2O, welches erst bei 200° entweicht, wobei das Salz sich unter Bräunung theilweise zersetzt, zurück; bei 150° getrocknet, hat es die Zusammensetzung $CH_3 - - CH . \underbrace{SO_3 - - CH_2}_{Ba} CO_2 + H_2O$.

Hr. A. Kurbatow hat α-Sulfopropionsäure, $CH_3CH(HSO_3)(CO_2H)$, bei Einwirkung von $HClSO_3$ (1½ Th.) auf Propionsäure (1 Th.) erhalten. Zur Beendigung der Reaction wird die Mischung erwärmt. Das Reactionsproduct wird mit Wasser verdünnt, die gewöhnlich erhaltene freie Propionsäure abdestillirt, der Rückstand mit Bleioxyd gesättigt und das Bleisalz mit H_2S zersetzt. Zur Reinigung wird die Säure wiederholt in das Bleisalz übergeführt und aus letzterem mit H_2S abgeschieden. Die freie α-Sulfopropionsäure ist in Wasser und Weingeist leicht löslich, wird beim Verdunsten der Lösungen als unkrystallinischer Syrup erhalten. Das Baryumsalz $C_3H_4BaSO_5 + 2H_2O$ ist schwer löslich in Weingeist, leichter in Wasser (7.4 Th. Salz in 100 Th. Wasser), krystallisirt in farblosen, glänzenden Schuppen. Das Calciumsalz $C_3H_4CaSO_5 + 2H_2O$ wird als flockiger Niederschlag beim Versetzen einer wässrigen Lösung mit Alkohol erhalten. Zum Vergleich wurde α-Chlorpropionylchlorid (aus Calciumlactat und PCl_5) in den Aethyläther übergeführt und aus letzterem mit $(NH_4)_2SO_3$ die α-Sulfosäure dargestellt, welche sich als vollkommen identisch mit der oben beschriebenen erwies. Sonst tritt auch bei Propionsäure der Rest HSO_3 bei Einwirkung von $HClSO_3$ an das weniger hydrogenisirte Kohlenstoffatom, wie Hemilion (S. oben) für die α-Sulfobattersäure nachgewiesen hat.

Hr. B. Louguinin hat die Wärmemengen bestimmt, welche bei Bildung von Kalium- und Natriumacetat sowie von Kalium- und Natriumtrichloracetat frei werden, um den Einfluss, welchen die in das Säuremolekül eingetretenen Haloïdatome auf die Wärmeentwickelung bei der Neutralisation ausüben, zu studiren, da aus den Untersuchungen von Thomsen folgt, dass zum selben Typus gehörige Säuren gleiche bezügliche Wärmemengen entwickle. Das benutzte Verfahren war im Wesentlichen dasselbe, nach welchem Hr. L. in Gemeinschaft mit H. Berthelot die bei Doppelzersetzungen der Phosphorchloride und des Phosphorbromids entwickelten Wärmemengen bestimmt hat. Die angewandten Alkalilösungen waren 0.75 — 2 Procent haltig. Vorläufig wurde bestätigt, dass Trichloressigsäure weder beim Lösen in Wasser, noch in 2 procentiger Alkaliflüssigkeit sich zersetze. Zur Berechnung der von 163.5 Grm. Trichloressigsäure bei Neutralisation entwickelten Wärmemenge diente die Formel

$$Q = \frac{163 . s(P . c . s + a)(t_1 - t)}{p}$$

100 P = Gewicht (in Grm.) der im Calorimeter enthaltenen Flüssigkeit, c.s die Wärmecapacität derselben (durch besondere Versuche ermittelt), a das Gewicht aller Theile des Apparates mit deren Wärmecapacität multiplicirt, $t_1 - t$ die durch die Reaktion bedingte Temperaturerhöhung; in letztere Angabe ist eine Correction (nach Pfaundler's Formel berechnet) auf die durch äussere Einflüsse bedingte Temperaturerniedrigung angebracht; p das Gewicht (in Grm.) der zum Versuch genommenen Trichloressigsäure. Die beim Lösen in Wasser freiwerdende Wärme hat betragen: für reine Essigsäure (Schmp. 16.5, Siedep. 118°) 369 Cal., für reine Trichloressigsäure 2900 Cal.; beim Lösen von Essigsäure in Aetzkali sind gefunden worden, 13,499 Cal., in Aetznatron 13,468 Cal.; beim Lösen von Trichloressigsäure in Aetzkali 14.235 Cal., in Aetznatron 14.166 Cal. Folglich ist die bei Bildung von Kali- und Natronsalzen freiwerdende Wärmemenge nicht bloss durch den Typus (die Constitution) der Säuren bedingt, sondern auch durch die enthaltenen Elemente.

Hr. Maikopar hat gefunden, dass Dinitrochlorbenzol bei Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Aetzkali und Phenol den Aether $C_6H_3(NO_2)_2.C_6H_5O$ liefert; letzterer krystallisirt in bei 65° schmelzenden Blättchen und wird durch Aetzkali in dinitrophenylsaures Salz und Phenol zersetzt. Die aus dem Aether dargestellte Sulfosäure ist mit der Säure von Glutz nicht identisch. Ausserdem theilt Hr. M. mit, dass bei Einwirkung von P_2O_5 auf Phenol unter anderen Produkten Benzol erhalten werde.

Hr. A. Buttlerow berichtet über eine Reihe von Versuchen, welche angestellt worden waren, um zu einer ergiebigen Darstellungsart von Trimethylessigsäure zu gelangen. Aus Isobutyljodür lässt sich dieselbe nicht vortheilhaft bereiten: bei Einwirkung von $HgCy_2$ 2KCy (in zugeschmolzenen Röhren bei 130—150°) werden geringe Mengen Cyanür erhalten, welches weiter verarbeitet Trimethylessig- und, wie es scheint, gewöhnliche Valeriansäure liefert. Mit tertiärem Butyljodür reagirt das erwähnte Doppelsalz schon bei niedriger Temperatur[1]). Hr. B. verfährt folgendermaassen: ein Gemisch aus 100 Grm. tertiärem Butyljodür, 110 Grm. des fein gepulverten Doppelsalzes und 75 Grm. Talkpulver wird in einem von Wasser umgebenen Glasballon bei niedriger Temperatur stehen gelassen. Die Reaction beginnt von selbst und verläuft ruhig; nach 2—3 Tagen ist sie zu Ende. Das Reactionsprodukt, welches ausser Trimethylacetonitril[2]) Trimethyl-Methylformamid enthält, wird mit Wasser als Oel gefällt,

---

[1]) Hr. Buttlerow bemerkt, dass diese Thatsache der Annahme widerspricht, nach welcher Haloïde an Kohlenstoff, welches ausserdem keinen Wasserstoff bindet, reactionsunfähiger sein sollen, als wenn das Haloïd gleichzeitig mit Wasserstoff von Kohlenstoff gebunden wird. S. Sarmann: Monochlorcrotonsäure d. Ber. 1871, 782

[2]) Ist krystallinisch; Schmpt. + 15—16°; Sdp. 105—106°

getrocknet und einige Stunden mit rauchender Salzsäure bis auf 100° in zugeschmolzenen Röhren erhitzt. Die erhaltene rohe Trimethylessigsäure wird durch das Kaliumsalz und weiter durch Fractioniren gereinigt. Man erhält 14 Grm. reiner Säure. Von der Trimethylessigsäure ausgehend will Hr. B. zu folgenden Körpern gelangen: Trimethyl-Aethylalkohol, Pentamethyl-Aethylalkohol und Trimethyl-Methylketon, welches nach Hrn. B., mit dem Pinakolin identisch sein könnte, da die von Friedel und Silva[1]) aus Pinakolinalkohol erhaltene Säure mit der Trimethylessigsäure identisch zu sein scheint. In solchem Falle liesse sich die Constitution der bezüglichen Körper durch folgende Formeln wiedergeben:

$$(CH_3)_2\,C(HO) - H_2O) = CH_3)_3\,C + H_2 = (CH_3)_3\,C$$

$$(CH_3)_2\,C(HO) \qquad CH_3 \cdots CO \qquad CH_3 \cdots CH(HO)$$

Pinakon. Pinakolin. Pinakolinalkohol.

Ihr Correspondent möchte gelegentlich Hrn. Jungfleisch's Untersuchungen über optisch inactive Camphersäuren (d. Ber. VI, 268) darauf hinweisen, dass die Mesocamphersäure, welche er für identisch mit der Säure von Hrn. Jungfleisch hält[2]), mit grosser Leichtigkeit in eine andere inactive Modification (Paracamphersäure?) übergeht. In seiner bezüglichen Abhandlung (Ann. d. Chem u. Pharm. 163, 330) steht: „Ich schlage vor, die neue Säure als Mesocamphersäure zu „bezeichnen, weil sie sich unter ähnlichen Bedingungen, wie die Me„soweinsäure (Dessaignes, Pasteur) und Mesakonsäure bildet, und „weil sie in eine optisch-inactive Säure übergehen kann, ganz wie „Mesoweinsäure in Traubensäure (Dessaignes). Diese Umwandlung „der Mesocamphersäure findet schon statt beim Umkrystallisiren aus „Wasser, oder schwachem Weingeist, vollständiger durch anhaltendes „Kochen mit ganz schwacher Salzsäure u. s. w.“

Es dürfte diese Säure mit der zweiten Säure von Jungfleisch (Paracamphersäure von Chautard?) identisch sein.

H. Ljubavin macht genauere Angaben über das Valeritrin ($C_{17}H_{27}N = 3C_5H_{10}O + NH_3 - 3H_2O$) welches durch Erwärmen von 1 Vol. Valeral (aus der Natriumsulfitverbindung abgeschieden) mit 2 Vol. alkoholischer Ammoniakflüssigkeit bei 150° (ca. 40 Std.) erhalten wird. Zur Reinigung wird die chlorwasserstoffsaure Verbindung, welche einen nicht krystallisirenden Syrup vorstellt, mit Kalilauge versetzt, die freie Base mit Wasserdampf abgetrieben und in alkoholi-

[1]) Compt. rend. 76. 226.

[2]) Ich will auf ein Experiment zurückkommen, welches schon früher angestellt worden war, um die Tauglichkeit einer Partie Glasröhren zu prüfen. Es wurde gewöhnliche Camphersäure mit Wasser bei 200° in zugeschmolzenen Röhren circa 6 Stunden erhitzt. Das erhaltene Produkt, obgleich quantitativ nicht genauer untersucht, schien identisch mit der mir wohl bekannten Mesocamphersäure.

D. Corresp

scher Lösung mit Pikrinsäure ausgefällt. Durch Umkrystallisiren aus erwärmten Alkohol gereinigt stellt das pikrinsaure Salz

$$C_{15}H_{27}N.C_6H_3(NO_2)_3O$$

lange gelbe Nadeln vor, welche bei 129 — 130° schmelzen, in kaltem Alkohol schwer löslich sind (gefunden 0.88 Theile in 100 Theilen bei 17° gesättigter Lösung), leicht beim Erwärmen. Aus 100 Grm. Valeral werden ca. 30 Grm. pikrinsaures Salz erhalten. Die freie Base wird in reinem Zustande als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von grossem Dispersionsvermögen erhalten, welche unzersetzt bei 250—260° siedet und erwärmt dem Coniin ähnlich riecht; sie ist leicht löslich in Weingeist, Aether und schwachen Säuren, kaum löslich in Wasser oder wässrigen Alkalien; die Salze krystallisiren meistens nicht und werden durch Wasser, in welchem sie leicht löslich sind, beim Kochen zersetzt. Natrium ist selbst bei 250° auf Valeritrin ohne Einwirkung; überhaupt zeigt letzteres grosse Beständigkeit. Das Chloroplatinat $2(C_{15}H_{27}N.HCl) + PtCl_4$ krystallisirt in durchsichtigen, spröden, orangefarbenen Körnern, welche in Weingeist leicht löslich sind, wenig in Wasser und Aether; in siedendem Wasser schmilzt es zu einem aufschwimmenden, allmälig in Lösung gehenden Oele. Mit Sublimat bildet die Chlorwasserstoffverbindung ein Doppelsalz $C_{15}H_{27}N.HCl + HgCl_2$ in rhomboëdrischen Krystallen, welche in siedendem schwachem Weingeist sich lösen und bei 86—88° schmelzen.

---

161. A. Henninger, aus Paris 28. April 1873.

Aus der Academie-Sitzung vom 24. Februar habe ich eine Arbeit des Hrn. E. Grimaux über die Erstarrungspunkte der Gemische von Essigsäure und Wasser zu erwähnen. Dieselben wurden in der Art bestimmt, dass man die Flüssigkeit auf 2—3° unter dem Erstarrungspunkt abkühlte, sie sodann aus der Kältemischung herausnahm, durch Umschütteln zum Erstarren brachte und den Punkt ablas, zu welchem das Thermometer rasch stieg und einige Zeit constant blieb. Die Methode stimmt fast völlig mit der von Rüdorff überein (diese Berichte III. S. 390). Die so erhaltenen Temperaturen liegen etwas höher als der Schmelzpunkt; beispielsweise ist der so bestimmte Erstarrungspunkt des Wassers + 0.8°

Die folgenden Zahlen sind Mittelwerthe einer grossen Anzahl von Bestimmungen, die bis zu 0.8° untereinander differiren; sie zeigen, dass der niedrigste Punkt 37—38 pCt. Wasser, d. h. dem Gemische $C_2H_4O_2 + 2H_2O$ entspricht.

H_2O	$C_2H_4O_2$	Erstarrungspunkt	H_2O	$C_2H_4O_2$	Erstarrungspunkt
0.00	100.00	+16.7°	56.54	43.46	—16.4°
7.31	92.69	+ 5.4°	61.68	38.32	—14,5°
13.25	86.75	— 1.4°	69.23	30.77	—10.8°
23.52	76.48	—11.7°	76.23	23.77	— 8.3°
31.18	68.82	—18.9°	79.22	20.78	— 7.2°
33.56	66.44	—20.5°	81.89	18.11	— 6.2°
38.14	61.86	—24.0°	83.79	16.21	— 5.4°
44.50	55.50	—22.3°	100.00	0.00	+ 0.8°
49 38	50.62	—19.8°			

Nimmt man die Procente als Abscissen und die Erstarrungspunkte als Ordinaten, und zeichnet man die Curve, so erhält man zwei fast gerade Linien, welche gegen —24° convergiren.

Academie, Sitzung vom 24. März.

Hr. Berthelot führt eine Reihe interessanter thermischer Experimente über die Constitution der Lösungen der Wasserstoffsäuren und über die entgegengesetzten Reactionen, welche sie hervorbringen, an. Ich kann auf das Einzelne nicht eingehen und begnüge mich, die Hauptresultate zusammenzufassen. Die verdünnten Lösungen enthalten nur bestimmte und stabile Hydrate, während in concentrirten Lösungen gleichzeitig Hydrate (theilweise dissociirt) und eine gewisse Proportion wasserfreier Wasserstoffsäure gleichzeitig bestehen. — Die Gemische, welche eben nur noch Hydrate und nicht schon wasserfreie Säure enthalten, haben eine mit der Temperatur und dem Druck veränderliche Zusammensetzung; bei gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck entsprechen sie ungefähr den Formeln:

$$HCl + 8H_2O;\ HBr + 4H_2O;\ HI + 4H_2O.$$

Dadurch erklären sich eine Reihe chemischer inverser Reactionen in Lösungen verschiedener Concentration: die wasserfreien Säuren bedingen gewisse Reactionen, wie z. B. die Zersetzung des Schwefelantimons, die Hydrogenation organischer Körper, des Schwefels, der schwefligen Säure; die Säurehydrate sind entweder ohne Wirkung oder rufen die entgegengesetzten Reactionen hervor.

Hr. A. Cahours hat eine grosse Anzahl weiterer Metallderivate der normalen Propylreihe untersucht.

Lässt man Jod auf Quecksilberpropyl wirken, so erhält man, je nach den Proportionen, Jodpropyl und Quecksilber-Monopropyljodür, oder Jodpropyl und Quecksilberjodid:

$$Hg(C_3H_7)_2 + J_2 = Hg(C_3H_7)J + C_3H_7J$$
$$Hg(C_3H_7)_2 + J_4 = HgJ_2 + 2C_3H_7J.$$

Mit den Wasserstoffsäuren, Schwefelsäure, verdünnter Salpetersäure, Essigsäure bilden sich in der Siedehitze Propylwasserstoff und

das entsprechende Salz des Quecksilber-Monopropyls; diese Verbindungen krystallisiren.

$$Hg(C_3H_7)_2 + HCl = Hg(C_3H_7)Cl + C_3H_8.$$

Feuchtes Silberoxyd eliminirt rasch das Jod aus dem Quecksilber-Monopropyljodür und liefert ein in Wasser sehr leicht lösliches, krystallisirbares Hydrat.

Erhitzt man Quecksilberpropyl mit Zinkspänen auf 120—130°, so bildet sich Zinkpropyl $(C_3H_7)_2Zn$, welches bei 158—160° siedet und in seinen Eigenschaften dem Zinkäthyl völlig gleicht. Mit Phosphorchlorür und Arsenchlorür giebt es Tripropylphosphin und Tripropylarsin; mit Zinntripropyljodür $Sn(C_3H_7)_3I$ erzeugt es Zinntetrapropyl $Sn(C_3H_7)_4$, welches bei 222—225° siedet und bei 14° die Dichte 1.179 besitzt.

Aluminiumpropyl, $Al_2(C_3H_7)_6$, durch Erhitzen von Quecksilberpropyl mit Aluminium auf 130° dargestellt, bildet eine farblose, an der Luft freiwillig entzündliche Flüssigkeit, die bei 248—252° siedet.

Arsen reagirt gegen 175—185° auf Jodpropyl und erzeugt ein Doppelsalz von Tetrapropylarsoniumjodid und Arsenjodür:

$$As(C_3H_7)_4J + AsJ_3.$$

Kalilauge entzieht dieser Verbindung in der Kälte das Jodarsen und lässt das Jodid, $As(C_3H_7)_4J$. Letzteres bildet farblose Prismen; destillirt man dagegen die Doppelverbindung mit überschüssiger Kalilauge, so geht Arsen als Tripropyl, $As(C_3H_7)_3$, über. Jodpropyl wirkt auch auf Arsenzink und Arsenkalium oder -Natrium ein.

Hr. Houzeau bestimmt die Kohlensäure volumetrisch, indem er sie in titrirte, etwas Zinkoxyd enthaltende Natronlauge leitet, sodann mit Chlorbaryum das gebildete Natriumcarbonat ausfällt und durch titrirte Säure den Gehalt der filtrirten Lösung ermittelt. Das Zinkoxyd soll dazu dienen, um anzuzeigen, ob hinlänglich Alkali angewendet; denn sowie alles Natron neutralisirt ist, fällt Zinkcarbonat aus. Dieses Verfahren, welches übrigens nichts Neues darbietet, scheint mir sehr unpraktisch zu sein; es setzt vor Allem vollkommen kohlensäurefreie Natronlauge voraus.

Hr. A. Clermont beschreibt einige weitere Trichloracetate; das Mercurososalz bildet kleine, wenig lösliche Krystalle, der Formel

$$(C_2Cl_3O_2)_2Hg_2;$$

das Mercuricumsalz krystallisirt in grossen Nadeln, welche in Wasser wenig löslich sind, sich dagegen in Alkohol und Aether leicht lösen. Formel: $(C_2Cl_3O_2)_2Hg$.

Zinktrichloracetat $(C_2Cl_3O_2)_2Zn + 6H_2O$. Glänzende und sehr zerfliessliche Schuppen.

Die Trichloressigsäure verbindet sich auch direct mit Harnstoff und giebt zerbrechliche Blätter von der Formel CH_4N_2O, $C_2Cl_3HO_2$.

Die Academie-Sitzung vom 31. März bot ausser einer Mit-

theilung des Hrn. Lecoq de Boisbaudran über das Spectrum der Borsäure, für welches der Verfasser interessante Regelmässigkeiten in der Vertheilung der hellen Bänder nachgewiesen, und einer Abhandlung des Hrn. Béchamp über die Gegenwart von Alkohol und Essigsäure in frischer Milch nichts Chemisches dar.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 4. April.

Hr. M. Prud'homme hat die Bedingungen studirt, unter denen Rosolsäure aus Phenol entsteht. Die Gegenwart der Schwefelsäure ist nicht erforderlich, sondern andere Säuren, Borsäure, Arsensäure und arsenige Säure mit Oxalsäure und Phenol erhitzt, geben ebenfalls Rosolsäure. Oxalsäure kann sogar allein diese Säure erzeugen; wird Phenol mit wasserfreier Oxalsäure erhitzt, so entsteht Rosolsäure. Die Schwefelsäure wirkt daher bei der Bereitung der Säure einfach als wasserentziehendes Mittel.

Hr. D. Tomasi hat durch Einwirkung von gechlorten Chloracetyl auf Anilin und Toluidin Chloracetanilid, $C_6 H_5 NH . C_2 H_2 ClO$ und Chloracettoluidin $C_7 H_7 NH . C_2 H_2 ClO$ bereitet.

Ersteres bildet feine, bei 97° schmelzende Nadeln; bei höherer Temperatur sublimirt es. In Wasser wenig löslich, wird es von Aether und Essigsäure in ziemlich grosser Menge aufgelöst. Salpetersäure verwandelt es in ein Nitroprodukt.

Das Chloracettoluid krystallisirt in prismatischen Nadeln, welche bei 162° schmelzen, jedoch schon gegen 110° sublimiren. Wasser löst es selbst in der Siedehitze nur in sehr geringer Menge; in Schwefelsäure und Essigsäure ist es ziemlich löslich.

Hr. E. Grimaux hat in siedendes Aethylbenzol, $C_6 H_5 . C_2 H_5$, 2 Moleküle Brom in kleinen Quantitäten eingetragen und dabei Bromcinnamol, $C_6 H_5 - - CHBr - - CH_2 Br$, in fast theoretischer Menge erhalten. Die beiden Bromatome treten daher an zwei verschiedene Kohlenstoffatome[1]).

Erhitzt man Bromcinnamol mit Wasser zum Sieden, so wird nach und nach alles Brom in der Form von Bromwasserstoff eliminirt; Hr. Grimaux behält sich das Studium der gebildeten Producte vor.

Academie, Sitzung vom 7. April.

Hr. Feil legt der Academie eine grosse Anzahl künstlicher Edelsteine und gewisser Gläser verschiedenartigster Zusammensetzung vor; es finden sich darunter eine ganze Reihe krystallisirter Produkte, welche durch Metalloxyd verschieden gefärbt sind.

Hr. E. Asselin hat die Löslichkeit verschiedener Seifen und des Calciumsulfats in Glycerin untersucht:

100 Th. Glycerin lösen: 0.71 Eisenseife; 0.94 Magnesiumseife; 1.18 Kalkseife und 0.957 Calciumsulfat.

---

[1]) Vergl. hierzu Radziszewski, S. 492 dieses Heftes. W.

Hr. Tomasi berichtet über die Einwirkung des gechlorten Chloracetyls auf Anilin und Toluidin. Nach Hrn. Rabuteau sind die Jodide des Tetramethylammoniums und Tetramylammoniums heftige Nervengifte, welche ihren Wirkungen nach dem Curarin zur Seite gesetzt werden können. Die Sitzung vom 14. April bot nichts Chemisches dar.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 18. April.

Hr. Lecoq de Boisbaudran zeigt der Gesellschaft einen Bunsen'schen Brenner vor, der aus Glasröhren und zwei passenden Korken leicht herzustellen ist. Derselbe wird sehr zweckmässig angewendet, wenn es sich um Fernhalten jeder Spur Kupfer handelt.

Hr. Lauth giebt ein Verfahren an zum Färben von Wolle mit Anilingrün; der Wollenstoff wird durch ein mit Salzsäure angesäuertes Bad von Natriumhyposulfit gezogen, abgespült und dann einfach in eine Lösung von Anilingrün gebracht. Die Wolle nimmt mit grosser Leichtigkeit den Farbstoff auf und erlangt einen schönen Farbenton; sie hat jedoch ein weiches, schmieriges Anfühlen und ist ohne Elasticität. Diesem Nachtheil kann durch Zusatz einer gewissen Menge Alaun zu dem Natriumhyposulfit-Bad abgeholfen werden.

Nach Versuchen des Hrn. Lauth ist es der auf der Wolle abgesetzte Schwefel, welcher das Anilingrün fixirt; jedoch nicht jeder Schwefel besitzt diese Eigenschaft; sondern nur der electropositive in Schwefelkohlenstoff unlösliche Schwefel. Wolle, welche mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff getränkt ist, fixirt nach dem Trocknen kein Anilingrün; andererseits kann man die im Natriumhyposulfit-Bad präparirte Wolle mit Schwefelkohlenstoff vollständig von löslichem Schwefel befreien, ohne ihr das Vermögen zu entziehen, den Farbstoff zu fixiren.

Hr. E. Jungfleisch bemerkt, dass die Weinsäure, welche man in den verschiedenen synthetischen Reactionen erhalten hat, immer ein Gemenge von inactiver Weinsäure und Traubensäure ist. Alle diese Reactionen gehen bei einer mehr oder minder hohen Temperatur vor sich, und das erhaltene Gemische entspricht dem Gleichgewicht, welches bei dieser Temperatur zwischen inactiver Säure und Traubensäure besteht. Die Ueberführung der Desoxalsäure in Weinsäure beim Erhitzen macht keine Ausnahme; die gebildete Weinsäure ist nicht reine Traubensäure, wie man angegeben, sondern ebenfalls ein Gemenge dieser Säure mit inactiver Weinsäure.

Academie, Sitzung vom 21. April.

Hr. H. Gal hat durch Einwirkung von Chlorphosphor, Bromphosphor und Jodphosphor auf Trichloressigsäure Chlor-, Brom- und Jodtrichloracetyl bereitet. Ersteres, $C_2 Cl_3 O . Cl$, bildet eine bei 118°

constant siedende Flüssigkeit; das Bromid, $C_2 Cl_3 O . Br$, siedet bei 148°; endlich das Jodid, $C_2 Cl_3 O . J$ ist farblos und scheint gegen 180° überzugehen. Wasser und Alkohol zersetzen diese Körper wie die Halogenverbindungen der Säuren im Allgemeinen.

Hr. F. Schlagdenhauffen hat durch Erhitzen von Glycerin mit einfach Schwefelnatrium flüchtige schwefelhaltige Verbindungen erhalten, deren Studium er sich vorbehält.

Hr. A. Müntz hat den durch Auskochen von Thierhaut mit Wasser unlöslich bleibenden Theil näher untersucht. Derselbe behält das primitive Aussehen der Haut bei; er löst sich nicht in Ammoniak, dagegen in ammoniakalischer Kupfer- und Zinklösung. Er enthält (Mittel von 3 Analysen):

C = 54.53
H = 6.83
N = 14.39

Dieselbe Substanz findet sich in den Därmen, der Blase der Säugethiere, in der Haut der Vögel und Reptilien.

---

162. R. Gerstl, aus London den 2. Mai.

In der gestrigen Sitzung der *Chemical Society* sprach Dr. Sprengel über eine neue Klasse von Explosivkörpern. Er wies darauf hin, dass, wo man der Sicherheit halber den Kohlenstoffkörper vom Sauerstoffkörper bis zur Zeit der Anwendung getrennt hält, es vortheilhaft ist, beide Substanzen, oder doch wenigstens eine derselben, flüssig zu haben, damit die Mengung eine schnelle und innige sei. Schon vor einiger Zeit ist von ihm vorgeschlagen worden, poröse Kuchen von chlorsaurem Kali mit Schwefelkohlenstoff oder Nitrobenzol zu tränken.

Eine Notiz von J. B. Hannay über „Zirkonerde" macht darauf aufmerksam, dass dieses Oxyd in zwei Modificationen existiren kann. Schlägt man es aus Lösungen bei höherer Temperatur nieder, so ist ein grosser Theil des Niederschlages unlöslich in Weinsteinsäure. Verfasser schreibt diesem Umstande das Auffinden des hypothetischen Jargoniums in einigen Zirkonvarietäten zu.

Zu spectroscopischen Untersuchungen soll das Licht einer auf einen Zirkoncylinder gerichteten Oxyhydrogenflamme besonders vortheilhaft sein, — das Spectrum ist an beiden Enden klar und schön

W. H. Deering theilte mit, dass sorgfältige Untersuchungen ihm ergeben haben, dass das sogenannte pyrogallussaure Bleioxyd, $3PbO\ 4C_6 H_6 O_3$, stets Essigsäure enthalte, nahezu in dem von der

Formel $C_{12} H_{10} PbO_6 . (C_2 H_3 O_2)_2 Pb$ verlangten Verhältnisse. Verfasser meint, dass wohl viele organische Bleisalze, die für Molekularverbindungen von Bleisalzen mit Bleioxyd angesehen würden, in Wirklichkeit Bleiacetat enthaltende Doppelsalze sein dürften.

In der vorletzten Versammlung der Gesellschaft hielt Dr. Debus einen Vortrag über „die in chemischen Reactionen entwickelte Wärme." Es war dies eine gedrängte Uebersicht der auf diesem Gebiete von Favre und Silbermann, Andrews und Thomsen ausgeführten Arbeiten.

Eine Notiz über die Einwirkung des Chloracetats, $C_2 H_3 ClO_2$, auf Nitrate und Nitrite, von Dr. Armstrong ist aus Versehen in meinem jüngsten Berichte über die in der Chemischen Gesellschaft eingegangenen Mittheilungen ausgeblieben. Verfasser bezweckte die direkte Verwandlung der Phtalsäure und ihrer Isomeren in die entsprechenden Dinitrobenzene durch Ueberführung in die, dem Schützenberger'schen Acetate, $C_2 H_3 ClO_2$, analogen Nitroverbindungen und nachherigem Erhitzen. Es wurde vermuthet, dass die Reaction $CH_3 CO(NO_2)$ liefern würde, allein der thatsächliche Versuch ergab Essigsäure nebst NO_2, Cl und (da $AgNO_3$ benützt worden war) AgCl.

Ebenso erfolglos blieben Experimente mit Nitriten.

Von den in der Royal Society vorgetragenen Mittheilungen chemischen Inhalts habe ich der folgenden zu gedenken:

„Ueber die Dampfdichte des Kalium" von J. Dewar und W. Dittmar. Obgleich die Versuche nicht ganz präcis waren, so glauben Verfasser doch mit annähernder Gewissheit behaupten zu können, dass die Dampfdichte des Kalium bei 1040° (Deville) das 45-fache der Dichte des Wasserstoffs nicht übersteige, und dass demzufolge das Kaliummolekül zwei Atome enthielte.

„Neue Quellen des Aethyl- und Methyl-Anilins" von J. Spiller. Bekanntlich entsteht bei der Bereitung von Hofmann's Violet — durch Einwirkung von Jodmethyl oder Jodaethyl auf Rosanilin oder eines seiner Salze — eine dunkel gefärbte harzige Masse, die als „Hofmann's Gummi" bezeichnet wird. Es hat bisher keine technische Anwendung gefunden, sondern wurde als Abfall betrachtet. Hr. Spiller gewinnt aus dieser Masse durch destructive Destillation Methyl- oder Aethyl-Anilin, je nachdem Methyl- oder Aethyl-Jodid zur Darstellung des Violets verwendet worden war. Das rohe Destillat, das etwas Ammoniak und Wasser enthält, beträgt ungefähr die Hälfte des verarbeiteten Harzes. Durch Rectification wird das erste Destillat ganz rein erhalten, in welchem Zustande es bei 200° und bezüglich 205—210° siedet.

„Verhalten übersättigter Salzlösungen" von C. Tomlinson. Nichts Neues von Belang in dieser Mittheilung, deren Hauptzweck die Wider-

legung einiger von Gernez[1]) und von Violette[2]) aufgestellten Ansichten bezüglich des Erstarrens übersättigter Salzlösungen ist.

„Ueber den Temperaturgrad, bei welchem *Bacteria*, *Vibriones* und die Keime derselben zerstört werden." von Dr. Bastian. Verfasser, im Anschlusse an frühere Arbeiten[3]) fährt fort zu behaupten, dass alle Keime obiger Art schon bei etwa 60° C. getödtet würden, und dass in verschiedenen, in zugeschmolzenen Röhren gehaltenen Lösungen von Rübenabkochungen, phosphorsauren Alkalien u. s. w., denen ein Krümchen Käse zugesetzt worden, Bacterien und Vibrionen entständen. Es wäre höchst wünschenswerth, wenn Verfasser seine Experimente mit mehr Präcision und mit einer geringeren Beimengung von unnützer Polemik beschreiben möchte. Die Forschungen eines so exacten Forschers, wie Pasteur, können durch blosse Dialektik nicht umgestossen werden. Zudem bringen die Beobachtungen von Dr. Bastian — angenommen schon, sie seien correct — uns keinen Schritt näher zur Lösung der Frage nach dem Ursprunge organischen Lebens, denn selbst die wildeste Phantasie wird nicht vermuthen, dass zur Zeit, als Leben auf unserem Planeten begann, Käsestückchen in der Atmosphäre umherschwebten.

„Synthese von Marschgas und Ameisensäure" von Sir B. Brodie. Lässt man einen elektrischen Strom um eine Röhre, durch welche ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoffgas passirt, circuliren, so entsteht Marschgas. Bei ähnlicher Behandlung von Kohlensäure und Wasserstoff wird Ameisensäure erhalten.

Wird trocknes Kohlenoxydgas dem Inductionsstrom ausgesetzt, so entstehen Kohlensäure und ein rothbrauner fester Niederschlag. Letzterer ist eine Verbindung von Sauerstoff und Kohlenstoff, und zwei Muster erwiesen sich als C_4O_3 und C_5O_4. Auf dies gestützt, stellt Verfasser eine „Oxycarbon-Reihe" auf, deren erstes Glied $\overset{\text{II}}{C}O$ ist.

Aus den Verhandlungen der *Manchester Philosophical Society* dürfte Dr. Schunk's Mittheilung über „Methyl-Alizarin und Aethyl-Alizarin" erwähnenswerth sein. Verfasser hat vor einiger Zeit den bei der Darstellung von künstlichem Alizarin auftretenden, von ihm Anthraflavinsäure benannten gelben Körper untersucht und selbiger für ein Methyl-Alizarin, $C_{14}H_7(CH_3)O_4$, erklärt[4]). Dieser Ansicht widersprachen die Arbeiten von Perkin, von Auerbach und von Liebermann und Gräbe. Ersterer fand für die Säure die Formel

[1]) Compt. Rend. Vol. LXXV, 1705.
[2]) Compt. Rend. Vol. LXXVI, 171.
[3]) Vergl. d. Berichte III, 371 u. 788.
[4]) Diese Berichte IV. 359.

$C_{14}H_8O_4$ [1]) und sah sie daher als ein isomeres Alizarin an [2]). Liebermann und Graebe [3]) gaben der Substanz die Constitution $C_{14}H_8O_3$ und betrachteten sie als Monoxyanthrachinon. Um zu entscheiden, welche dieser drei Ansichten die richtige sei, hat Schunk das direkte Methylalizarin bereitet und es mit Anthraflavinsäure verglichen. Um die Methylverbindung zu erhalten, wurde Alizarin mit einem Gemisch von Jodmethyl, Aetzkali und ein wenig Methylalkohol in geschlossenen Röhren einige Tage lang bei mässiger Temperatur digerirt. Der Inhalt der Röhren ward nachher in offenem Gefässe erhitzt, um überschüssiges Jodmethyl abzutreiben; mit heissem Wasser behandelt, um Jodkali fortzuschaffen; mit wenig kaltem Alkohol gewaschen, der einen harzigen Stoff mit sich fortnahm; mit verdünnter Aetzkalilauge behandelt, um unverändertes Alizarin herauszulösen und die gebliebene Masse schliesslich, nach wiederholtem Waschen mit kaltem Wasser, mit Salzsäure behandelt, welche das Methylalizarin in orange-gelben Flocken abschied. Durch Lösen in heissem Alkohol und Kühlen der Lösung wurde selbes in nadelförmigen Krystallen erhalten.

Dieses Methylalizarin ist zwar nicht identisch mit Anthraflavinsäure, besitzt aber eine hinlängliche Zahl von mit der Säure gemeinsamen Eigenschaften. Beide werden durch Behandeln mit schmelzendem Aetzkali in Alizarin übergeführt; beide liefern krystallisirte Kali- und Natronsalze, und die Spectra beider sind einander sehr ähnlich.

Wird bei der oben beschriebenen Bereitung von Methylalizarin Jodäthyl anstatt Jodmethyl gebraucht, so erhält man Aethylalizarin.

In der *Glasgow Philosoph. Soc.* gab Dr. Wallace einige Mittheilungen über den bei den alten Bauten Aegyptens vorkommenden Mörtel. Ein von der grossen Pyramide stammendes Muster ist folgendermaassen zusammengesetzt:

Schwefelsaurer Kalk (wasserhaltig) . .	92.83
Kohlensaurer Kalk	4.63
Kohlensaure Magnesia	1.66
Thonerde und Spuren von Eisenoxyd .	0.24
Kieselsäure	0.88
Wasser (hygroskopisches)	0.07
	100.32

In den *Chemical News* veröffentlicht Dr. Stenhouse weitere Beiträge zur Kenntniss der Orcin-Abkömmlinge. Vor einiger Zeit hat Verfasser einen Körper, $C_7H_4Cl_6O_3$, beschrieben, dem er die Constitution von Pentachlororcin-Hypochlorit, $C_7H_3Cl_5O_2 . HClO$,

[1]) Diese Formel wurde auch von Auerbach aufgestellt.
[2]) Diese Berichte IV, 887.
[3]) Diese Berichte V, 868.

beilegte. Die Ansicht erweist sich nun ganz richtig, insofern Pentachlororcin durch direkte Behandlung mit unterchlorigsaurem Kalke die erwähnte Verbindung liefert.

Durch Einwirkung von Ammoniak giebt unterchlorigsaures Pentachlororcin, unter gleichzeitigem Auftreten von Chloroform und Stickstoff, eine in langen Nadeln krystallisirende, bei 187° schmelzende Verbindung, deren Analyse zur Formel $C_6 H_5 Cl_3 NO$ führt. Verfasser sieht den Körper für ein Amido Trichlor Phenol an, und dessen Entstehung erklärt sich durch die Gleichung:

$$C_7 H_4 Cl_6 O_3 + 2NH_3 = C_6 H_5 Cl_3 NO + CHCl_3 + 2H_2 O + N.$$

Bei Behandlung mit Anilin liefert das neue Hypochlorit Büschel farbloser Nadeln, die durch verdünnte Säuren leicht zersetzt werden.

Wird bei der Darstellung von Pentachlororcin-Hypochlorit — Einwirkung von Salzsäure und unterchlorigsaurem Kalke auf Orcin — die Salzsäure durch Essigsäure ersetzt, so entstehen weisse flache Prismen, welche bei 130° schmelzen, und deren Analyse zur Formel $C_6 Cl_4 H_4 O_3$ führende Zahlen giebt.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das unterchlorigsaure Pentachlororcin unter Entbindung von Phosgen. Die nähere Untersuchung dieser Reaction ist eben im Gange.

---

163. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

973. J. H. Johnson, London. (Für W. Adamson, Philadelphia, V. St.) „Behandlung von Haaren, Borsten und Federn."

Datirt 3. April 1872.

Die genannten Materialien werden mit einem flüssigen Kohlenwasserstoff behandelt um Oele, Fette u. s. w. aus selben zu entfernen, und um die anhaftenden thierischen Gewebe fäulnissunfähig zu machen. Die so zubereiteten Stoffe erscheinen gereinigt und gebleicht, sind dem Mottenfrasse nicht ausgesetzt und sollen grössere Elasticität als vorher besitzen.

979. W. R. Lake, London. (Für L. Stern, Boston, V. St.) „Reinigungsmittel für Teppiche."

Datirt 8. April 1872.

Das in dieser Specification beschriebene Reinigungsmittel und die Art seine Anwendung sind genau dasselbe was A. M. Clark vor ganz Kurzem für R. W. Knowles in New-York patentirt hat, — ja, die Beschreibung ist eine beinahe wortgetreue Abschrift der Clark'schen Specification, 858/1872 [1]). Es ist dies die allersonderbarste unter den vielen Curiositäten des englischen Patentamtes, auf die ich je gestossen bin.

---

[1]) Diese Berichte VI, 271.

981. **H. Young und A. Kitt, London. „Reinigung von Leuchtgas."**
Datirt 8 April 1872. P. P.

Um Leuchtgas von allen seinen Schwefelverbindungen zu befreien, wird vorgeschlagen, es durch mit Holzkohle und Lehm, oder Holzkohle allein, gefüllte Gefässe zu leiten. Der in der Kohle zurückgehaltene Schwefel wird durch Auslaugen eingesammelt. Anstatt Kohle im Trocknen zu verwenden, mag man selbe auch in Wasser suspendirt benutzen. In letzterer Weise eignet sich dieses Verfahren zur Ausführung der Reinigung des Leuchtgases direct in den Wohnhäusern

989. **J. C. Sellars, Birkenhead bei Liverpool. „Gewinnung von Kohlenwasserstoffen."**
Datirt 4. April 1872.

Um Kohlentheer, Pech, Mineralöl u. s. w. in vortheilhafter Weise zu destilliren, setzt man Seetang zu. Es soll hierdurch eine grössere Ausbeute an Kohlenwasserstoffen sich ergeben, und eine gute Art von Coaks gewonnen werden.

1006. **J. Ormerod und D. Speirs, Waterfort bei Manchester. „Scharlach für Kattun."**
Datirt 5. April 1872. P. P.

Die folgende Mischung für Scharlach auf Kattun soll vorzügliche Resultate geben

2 Pfund Lacklösung
1½ „ Klebestoff (Gummi und dergl.)
1 „ Zinnsalz
1 „ Oxalsäure
2 Gallonen Wasser
¼ Gall. Eichenrinde-Decoct, 12° Tw. Dichte.

Einmaliges Bedrucken mit dieser Composition liefert eben so gute Resultate wie zwei- oder dreimaliges mit den üblichen Mischungen.

1013. **F. Coales, Chicheley bei Newport Pagnell, Engl. „Bierbereitung."**
Datirt 5. April 1872.

In der hier vorgeschlagenen Darstellungsweise wird ein Theil des Malzes durch Runkelrüben ersetzt. Die gewaschenen Rüben werden mittelst einer Quetschmaschine zu Brei reducirt, der Brei mit kochendem Wasser ausgezogen, und der Auszug der noch ungegohrenen Würze zugesetzt.

1027. **J. Webster, Birmingham. „Eisen und Stahlfabrication."**
Datirt 6. April 1872.

Leuchtgas in Verbindung mit Stickstoff oder atmosphärischer Luft wird durch rothglühendes Schmiedeeisen gepresst. Je nach Dauer der Operation erhält man Spiegeleisen, Blasenstahl u. s. w. Das durch das Metall entkohlte Gas wird zur Raffination von geschmolzenem Roheisen verwendet.

1032. **A. M. Clark, London. (Für F. M. Rouillé, Paris.) „Darstellung von Leuchtgas."**
Datirt 6. April 1872.

Die Eigenthümlichkeit dieses Verfahrens ist, dass die leichter condensirbaren Producte der Destillation von Kohle nicht, wie üblich, durch abgekühlte Röhren, sondern durch höher als die Retorten erhitzte Röhren geleitet werden, wo selbe natürlich weiter zersetzt werden.

1044. W. R. Lake, London. (Für G. Swift, San Francisco, V. St.) „Papierbrei."

Datirt 8. April 1872.

Patentinhaber benutzt ein in Mexico und in den Niederungen des Missisippi vorkommendes Gras (*Scirpus lacustris*) zur Bereitung eines für die Papierfabrication besonders guten Breies. Das Verfahren weicht von dem üblichen darin ab, dass die Behandlung der Fasern mit Aetzalkali und das Bleichen derselben getrennt von einander ausgeführt werden.

Das aus diesem Materiale gewonnene Produkt soll sich durch besondere Weisse und Glätte auszeichnen.

1046. H. A. Bonneville, Paris und London. (Für E. T. Payen und H. Roux, Marseille.) „Behandlung von Erzen."

Datirt 9. April 1872.

Nach der Ansicht der Erfinder ist dieses Verfahren bestimmt, die gesammte Hüttenmetallurgie zu modificiren. Die Nachtheile der gegenwärtigen Methoden — Verschwendung von Brennmaterial, rasche Abnutzung der Maschinen, Verlust an Metall durch Verdampfen oder dadurch dass es durch Luftzüge fortgerissen wird, und endlich Sanitätswidrigkeit in Bezug auf die Arbeiter — sollen durch das Verfahren nach Payen und Roux verbessert werden.

Die Grundlage des Processes ist die Benutzung der Eigenschaft der alkalischen Oxyde und Hydrate, und, in geringerem Grade auch der Carbonate, Metalle zu oxydiren und Oxyde derselben in Hydrate überzuführen.

Das Wesentliche der praktischen Ausführung ist das Eintragen der zu behandelnden Erze in ein alkalinisches Bad, das, je nach Bedarf folgendermaassen zusammengesetzt ist:

1) Gleiche Aequivalente von Aetznatron- und Aetzkalihydrat.
2) Ein Aequ. Aetznatron auf mehr oder weniger als ein Aequ. Kali.
3) Aetznatronhydrat für sich allein.
4) Aetznatron mit kohlensauren Alkalien.
5) Gleiche Aequivalente von Soda und Pottasche.
6) Bloss Soda oder Pottasche für sich allein.

Das Bad wird in einem luftdicht verschliessbaren, guss- oder schmiedeeisernen Cylinder, der mit einer Condensirvorrichtung versehen ist, angesetzt. Für Temperaturen von 500—600°C. genügen gusseiserne Gefässe, aber für höhere Temperaturen, 700—1000°C., müssen schmiedeeiserne, die innen mit einem feuerfesten Material ausgekleidet sind, angewendet werden.

Um das den Alkalien während der Operation entzogene Wasser zu ersetzen, und um die oxydirende Reaction des Bades zu vermehren, wird ein Strom von Dampf oder Luft oder einem Gemenge Beider eingeleitet. Die Beimengung der Luft dient ferner zur Entschweflung schwefelhaltiger Erze. Ist der Gehalt an diesem Bestandtheile ein nicht unbedeutender, so wird dem Bade eine entsprechende Menge von Natronsalpeter zugesetzt.

Um kleine Mengen von Metall, die in der Masse des Bades zerstreut sind, in Zusammenhang zu bringen, wendet man Eisenfeile, oder Mennige, oder auch metallisches Blei an, welche die Partikeln zu Boden reissen.

Die Specification giebt die Details der Bereitung des Bades, der Leitung der Operation, und endlich Beispiele der Anwendung des neuen Verfahrens auf verschiedene Erze. Beinahe alle der im Hüttenwesen vorkommenden Metalle lassen sich nach dieser Methode behandeln, doch bilden Blei, Quecksilber, Silber und Gold eine Ausnahme. Die Abscheidung von Silber in Oxydform wird aber theilweise ermöglicht, wenn das Bad Kupfer oder Zink enthält.

184. Titelübersicht der in den neuesten chemischen Journalen veröffentlichten Aufsätze (21. April—3. Mai.)

I. Polytechnisches Journal von Dingler.

(Bd. 206, Heft 1.)

Paul, C. Neue Verzinnung, Verkupferung und Versilberung für Messing, Kupfer oder Neusilber, Eisen, Stahl, Zink etc.

Gaudoin, Octave. Verfahrungsarten zum Verkupfern des Gusseisens, Schmiedeeisens und Stahles.

Bischoff, C. Verfahren einer Prüfung der feuerfesten Thone in ihrem Verhalten gegen die verschiedenen Berührungsmittel in hohen Hitzegraden, vorerst gegen flüssiges Glas.

Ott, A. Ueber die Verwendung der Hohofenschlacken zur Fabrication von hydraulischem Cement.

Joulie, H. Ueber die Werthbestimmung der Salpetersäuresalze.

Lechatelier und Durand-Claye. Ueber den Phosphorsäuregehalt der Steinkohlenasche.

Jicinski, Ferd. Ueber die chromoscopische Farbenbestimmung.

Pettenkofer, M. v. Ueber ein Beispiel von rascher Verbreitung specifisch leichterer Gasschichten in darunter liegenden specifisch schwereren.

II. Sitzungsberichte der Kaiserl. Academie der Wissenschaften zu Wien.

(October. 1872.)

Weidel. Zur Kenntniss des Nicotins.

Hinterberger. Ueber das Excretin.

III. Sitzungsberichte der physic. medic. Societät zu Erlangen.

(Heft 4.)

v. Gorup-Besanez. Ueber die Ozonreactionen der Luft in der Nähe von Gradirhäusern.

Kurtz, C. M. Ueber einige Derivate des Butyrons.

Rad, A. v. Ueber Allylsulfosäure und einige ihrer Salze.

v. Gorup-Besanez. Ueber die chemischen Bestandtheile der Blätter von Ampelopsis hederacea.

IV. Bulletin de l'Académie royale de Belgique.

(1871 und 1872.)

Havrez. Note sur la mesure chromatique de l'effet des doses d'allun, de tartre et des sels d'étain sur la teinture des laines.

Tommasi, D. Note concernant l'action du magnésium sur les composés minéraux et organiques.

Stas. Sur le projet d'une nouvelle nomenclature chimique présenté par M. Filopanti.

Melsens. Notes sur le passage de l'iodate de potassium par l'économie animale.

Swarts, Th. Note sur les falsifications de la chicorée par la tourbe.

Dubois. 1) Sur un nouveau mode de formation du sulfate diéthylique. 2) Transformation de l'acide citrique en acide tricarballiques.

Tommasi. Sur l'action de l'iodure plombique sur les acétates métalliques.

Van Beneden, Ed. Sur la conservation des animaux inférieurs.

Koningk et Marquardt. Rectification à la notice sur la Bryonicine.

Swarts. Sur les dérives par addition de l'acide itaconique et de ses isomères.

Dubois. Recherches sur les camphres.

Melsens. Sur l'anhydride sulfureux et le chlorure de sulfuryle.

Koningk et Marquardt, P. De l'action du perchlorure de phosphore nitronaphtaline.

V. Annales de Chimie et de Physique.

(1873. Mai.)

Jannettaz, E. Sur la propagation de la chaleur dans les corps cristallisés.
Des Cloizeaux. Note sur la détermination des dimensions relative de la forme fondamentale de l'amblygonite.
Favre, P. A. Réponse à la dernière Note de M. Berthelot sur le calorimètre à mercure.
Berthelot. Recherches calorimétriques sur l'état des corps dans les dissolutions.

Zeitschrift für Berg- Hütten und Salinenwesen.

(Bd. 20, Heft 5.)

Archives des sciences phys. et nat. Genève.

(Avril. 1873.)

Bulletin de la société industrielle de Melhouse.

(Février — Mai. 1873)

enthalten keine chemische Abhandlung.

VI. Journal für practische Chemie.

(1873. Heft 2.)

v. Kobell. 1) Ueber den neueren Montebrazit (Schluss). 2) Zur Frage über die Einführung der modernen chemischen Formeln in die Mineralogie.
Fischer, F. Bestimmungen der Salpetersäure im Brunnenwasser mit Indigo.
Scheerer, Th. und Drechsel, E. Künstliche Darstellung von Flussspath und Schwerspath.
Fleischer, E. Ueber eine sehr einfache, rasch arbeitende Filtrirvorrichtung nach Bunsen'schem Princip.
Weddige, A. Ueber einige Derivate des Cyankohlensäureäthers.
Petersen, Th. Zur Constitution der Benzolkörper.

VI. Bulletin de la société chimique.

(Bd. XIX, 7. April 5, 73.)

Lasne. Note sur un apparail d'aspiration.
Berthelot. Sur les Sulphovinates.

(Bd. XIX, 8. April 20.)

Joulin. Sur les doubles Dècompositions id. Dècomposition des carbonats par la chaleur.
Guichard. L'acide benzoique du benjoin.
Berthelot. Sur la chaleur dégagée dans la rèaction entre les hydracides et l'eau et sur le volume molèculaire des solutions
Prud'homme. Sur l'acide rosolique.

Berichtigung:

Nr. 6 u. 7. S. 439, Z. 3 u. 11 v. u. lies: „Boeke" statt „Boehe."

Nächste Sitzung: Montag, 12. Mai.

Sitzung vom 12. Mai 1873.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Der Präsident macht Mittheilung über die Schritte, welche geschehen sind, um den Beschluss des Vorstandes betreffend die Errichtung eines Denkmals für Justus von Liebig zur Ausführung zu bringen. Er verliest zunächst die Namen derer, welche sich mit dem Vorstande zu einem der Aufgabe gewidmeten Comité geeinigt haben. Es sind die folgenden:

Dr. G. Bancroft, Gesandter der Verein. Staaten, Berlin.
Dr. E. Baumstark, Mitgl. des Herrenhauses, Greifswald.
Dr. A. Bernstein, Chef-Redacteur der Volksztg., Berlin.
Dr. Du Bois-Reymond, Professor, Berlin.
Dr. Georg von Bunsen, Mitglied des Reichstages, Berlin.
Dr. H. Buff, Professor, Giessen.
Dr. A. Brüning, Fabrikbesitzer, Höchst.
Dr. H. W. Dove, Professor, Berlin.
Dr. H. v. Fehling, Professor, Stuttgart.
Dr. E. Frankland, Professor, London.
Dr. R. Fresenius, Professor, Wiesbaden.
Dr. J. H. Gilbert, Dir. einer Landw. Station, St. Albans.
Dr. v. Gorup-Besanez, Professor, Erlangen.
Dr. Griepenkerl, Landesökonomie-Rath, Braunschweig.
Dr. C. Gundelach, Director, Mannheim.
Dr. F. W. Hasenclever, General-Director, Aachen.
Dr. W. v. Hamm, Ministerialrath, Wien.
Dr. H. Helmholtz, Professor, Berlin.
Dr. W. Henneberg, Professor, Weende bei Göttingen.
C. Hofmann, Ministerpräsident, Darmstadt.
Dr. E. Kopp, Professor, Zürich.
Dr. L. Kronecker, Professor, Berlin.
Dr. Graf zur Lippe, Professor, Rostock.
C. Marignac, Professor, Genf.
Dr. C. Marquardt, Fabrikbesitzer, Bonn.
Dr. M. Peyrone, Professor, Turin.

Dr. T. Poleck, Professor, Breslau.
Dr. N. Pringsheim, Professor, Berlin.
Dr. L. Rau, Director des landwirth. Instituts, Hohenheim.
Dr. Fr. Rochleder, Professor, Wien.
Dr. W. de la Rue, Fabrikbesitzer, London.
Dr. A. v. Schrötter, Münzmeister, Wien.
Dr. Ph. Schwarzenberg, Bergwerksbesitzer, Florenz.
Dr. C. Sell, Professor, Bonn.
Dr. Quintino Sella, Staatsminister, Rom.
Dr. W. Siemens, Fabrikbesitzer, Charlottenburg.
A. L. Sombart-Ermsleben, Mitgl. d. Reichstages, Berlin.
v. Spitzemberg, Kgl. Würtemberg. Gesandter, Berlin.
J. Stass, Director der Münze, Brüssel.
Dr. W. Stein, Professor, Dresden.
Dr. J. Stenhouse, Professor, London.
H. Vieweg, Verlagsbuchhändler, Braunschweig.
Dr. R. Virchow, Professor, Berlin.
Dr. Rud. Wagner, Professor, Würzburg.
Rob. Warschauer, Geh. Rath, Berlin.
Dr. Wehrenpfennig, Mitglied des Reichstages, Berlin.
Dr. H. Will, Professor, Giessen.
Dr. A. W. Williamson, Professor, London.
C. Winter, Verlagsbuchhändler, Heidelberg.
Dr. F. Wöhler, Professor, Göttingen.
Dr. Zwenger, Professor, Marburg.

Der von dem Vorstande erlassene Aufruf lautet wie folgt:

An die Mitglieder der Deutschen chemischen Gesellschaft.

In der Sitzung vom 28. April hat der Vorsitzende der Gesellschaft dem Andenken Liebig's einige Gedächtnissworte gewidmet, an deren Schluss er die Hoffnung ausspricht, dass sich die Schüler, Freunde und Fachgenossen des grossen Forschers einigen möchten, um ein des Mannes würdiges Denkmal zu errichten.

Von denselben Gefühlen durchdrungen, hat der Vorstand der Gesellschaft in einer gleichfalls am 28. April gehaltenen Sitzung einstimmig beschlossen, nach Kräften dazu beizutragen diese Hoffnung zu verwirklichen. Zu dem Ende hat er die Herren A. W. Hofmann, C. A. Martius und C. Scheibler mit der Aufgabe betraut, zur Bildung eines grossen, Männer verschiedenster Nationen und der mannigfaltigsten Lebenskreise umfassenden Comités die geeigneten Schritte zu thun.

Die von den Genannten nach verschiedenen Richtungen erlassenen Anfragen, sind von allen Seiten mit der wärmsten Theilnahme beant-

wortet worden, und es haben sich bereits die auf vorstehender Seite verzeichneten Männer zu einem der Aufgabe gewidmeten Comite vereinigt, welches sich noch mit jedem Tage vergrössert.

Indem wir uns vorbehalten die Mitglieder der Gesellschaft von der weiteren Entwicklung dieser Angelegenheit in Kenntniss zu erhalten, glauben wir schon jetzt des lebhaften Interesses aller Glieder des Vereins für die Durchführung des Unternehmens sicher zu sein. Wenn auch für die Verwirklichung eines Liebig-Denkmals, wie es uns vorschwebt, die Mitwirkung aller Gebildeten, nicht nur unsers Vaterlandes, sondern aller Länder und Völker beansprucht wird, so sind es doch die Fachgenossen des geschiedenen Meisters, welche vor Allen berufen sind, ihre besten Kräfte für sein Andenken einzusetzen. Wir geben uns der Hoffnung hin, dass alle unsere Mitglieder die Sache zu der ihrigen machen, und dass sie, ein Jeder in seinem Kreise, die Anregung zu umfassender Theilnahme nach allen Richtungen verbreiten wollen.

Erhebliche Summen für das Liebig-Denkmal sind bereits gezeichnet, weitere Beiträge, für deren Ankündigung ein Formular angeheftet ist, werden von dem Bankhause Robert Warschauer und Comp., Behrenstrasse 48, Berlin, entgegengenommen.

Anfragen sind an das Bureau des Comités, Dorotheenstrasse 10, Berlin zu richten.

Der Vorstand der Deutschen chemischen Gesellschaft
zu Berlin.

Im Anschluss an diese Mittheilung erwähnt der Präsident, dass der Vorstand der Gesellschaft an die verwittwete Frau von Liebig ein Beileidsschreiben gerichtet habe

Derselbe theilt ferner mit, dass sich die Schüler und Freunde des Hrn. Prof. Fresenius vereinigt hätten, um den Jahrestag des fünfundzwanzigjährigen Bestehens des von ihm in Wiesbaden begründeten Laboratoriums festlich zu begehen. Auch der Vorstand der chemischen Gesellschaft habe sich durch Uebersendung eines Glückwunsches an dem Feste unseres verehrten Vereinsgenossen betheiligen wollen. Es sei auch bereits ein Dankschreiben von Hrn. Fresenius eingelaufen, welches indessen leider auch die schmerzliche Nachricht bringe, dass unserem Freunde die Festfreude durch den nur wenige Tage vor der anberaumten Feier erfolgten Tod seiner Gattin in herbe Trauer verwandelt worden sei. Der Vorstand nehme, wie vordem an seiner Freude, so jetzt an seinem Schmerze den innigsten Antheil und er sei überzeugt, dass dasselbe Gefühl von allen Gliedern der Gesellschaft, von allen Fachgenossen getheilt werde.

Der Präsident begrüsst das auswärtige Mitglied Hrn. Engler aus Halle, welcher der Sitzung beiwohnt.

Gewählt werden:

1) als einheimisches Mitglied:

Hr. Al. Brückner in Berlin, Probststrasse 7;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

E. Just, Fabrikdirector in Ludwigshafen (Gebrüder Giulini),
Jos. Vadász, Assistent am Polytechnicum in Buda-Pest,
Dr. R. Ulbricht, Professor der Chemie an der landwirthschaftlichen Lehranstalt in Ungarisch-Altenburg,
Dr. Th. Oppler in Nürnberg,
Paul Bredt in Barmen,
Dr. R. Blochmann, Assistent am Universitäts-Laboratorium in Königsberg i./Pr.,
Ernst Semmel in Gent,
Eduard Dubois, Repétiteur der Ingenieurschule in Gent,
Dr. Max Conrad, Assistent am Universitäts-Laboratorium in Würzburg,
Dr. Th. Hauser, Assistent am Pathologischen Institut in Würzburg,
Dr. Eugen Ostermayer, Chemiker,
Ferd. Hermes in Ditton-Hall near Warrington,
Dr. Max Best in Höchst a./M.,
J. Farries, Chemiker bei Hrn. Burgoyne, Burbidge & Co., 16. Coleman Street, London E. C.

Von dem Brough-Comité in London ist ein gedruckter Bericht über seine Thätigkeit eingegangen aus dem erhellt, dass etwa 2150 £. zur Verwendung für die Kinder des verstorbenen Fachgenossen gelangt sind. Für die hiermit abgeschlosseneSammlung sind seit der letzten Erwähnung der Angelegenheit von Mitgliedern dieser Gesellschaft noch eingesandt: 3 Thaler von Herrn Professor Lossen in Heidelberg.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

1) Mittheilungen der naturforschenden Gesellschaft in Bern 1872.
2) Sitzungsberichte der physic.-medicin. Societät zu Erlangen Heft 4.
3) Rüdorff, Grundriss der Chemie.

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

Revue hebdomadaire de Chimie de Mr. Ch. Méne No. 16 und 17.
Sitzungsberichte der Kaiserl. Acad. der Wissenschaft. (Wien) Octob. 1872.
Verhandlungen der Kais. Kgl. geolog. Reichsanstalt (Wien) No. 5 und 6.
Archives des sciences phys. et naturelles Avril 1873.
Annuaire de l'Académie royale de Belgique 1872 und 1873.

Bulletins de l'Académie royale de Belgique 1871 und 1872 und 1873. 8.
Centième anniversaire de fondation de l'Académie royale de Belgique 2 vol.
Archiv der Pharmacie III. Reihe, Bd. 2. Heft 3.
Neues Repertorium für Pharmacie Bd. 22. Heft 3.
Vierteljahrsschrift für practische Pharmacie Bd. 22. Heft 2.
Chemisches Centralblatt No. 11. 12. 13.
Polytechnisches Journal von Dingler Bd. 207. Heft 5 und 6. Bd. 208, 1.
Sitzungsberichte der Kaiserl. Academie der Wissenschaften zu Wien 1872. Januar — Juli.
Monatsbericht der Kgl. Preuss. Academie der Wissenschaften 1872. December.
Journal für practische Chemie 1873. 1. 2.
Annalen der Chem. und Pharm. Bd. 166. Heft 3.
Maandblad voor Natuurwetenschappen 1873. No. 6 und 7.
Revue hebdomadaire No. 14 und 15.
Archives des sciences phys. et nat. (Genève) Mars 1873.
Moniteur scientifique Avril 1873.
Annalen der Landwirthschaft No. 22 — 25.
Deutsche Industriezeitung No. 12.
Revue scientifique No. 39. 40. 41. 42.
Comptes rendus 9. 10. 11. 12.

Mittheilungen.

165. Peter Griess: Ueber aromatische Amidosäuren mit Alkoholradikalen.

(Zweite Mittheilung.)

(Eingegangen am 25. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Vor einigen Monaten habe ich gezeigt [1]), dass sich in gewissen aromatischen Amidosäuren ein oder auch zwei Atome Wasserstoff leicht durch Alkoholradicale ersetzen lassen. Ich habe seitdem versucht in diesen Amidosäuren auch noch ein drittes Atom Wasserstoff in derselben Weise zu substituiren, und ist es mir dieses auch, wenigstens in mehreren Fällen, ohne Schwierigkeit gelungen. Indem ich versuche, einige der so entstehenden Verbindungen kurz zu beschreiben, möchte ich sofort darauf aufmerksam machen, dass sich dieselben in mehrfacher Beziehung, so namentlich auch, was ihr chemisches Verhalten anbelangt, sehr wesentlich unterscheiden von den früher von mir beschriebenen, nur ein oder zwei Atome Alkoholradikal enthaltenden Amidosäuren. Wie ich gezeigt habe, besitzen die letztern noch ganz dieselbe Doppelnatur von Säure und Base wie ihre Mutterverbindungen, wohingegen die Amidosäuren mit drei Atomen Alkoholradikal die Fähigkeit Metallsalze zu bilden, ganz verloren haben und deshalb eigentlich nur mit Unrecht zu den Säuren gezählt werden können.

---

[1]) Diese Ber. 1872, S. 1036.

In der That verhalten sie sich ganz wie organische Basen, und zwar scheinen sie am nächsten mit der bis jetzt noch äusserst wenig untersuchten Klasse basischer Körper verwandt zu sein, deren erster Repräsentant ($C_8 H_{17} NO_2$) von Hofmann, durch Einwirkung von Monochloressigsäureäther auf Triäthylamin und darauf folgende Behandlung des so entstehenden Produkts mit Silberoxyd erhalten wurde[1]), und zu welcher bekanntlich auch das Oxyneurin von Liebreich und das damit identische Betain ($C_5 H_{11} NO_2$) von Scheibler[2]) gehören. Diese letztere Ansicht war es auch, welche mich bestimmte für diese Verbindungen die in dem Nachstehenden gebrauchten Bezeichnungen zu wählen.

$$\underbrace{C_{10} H_{13} NO_2 = C_7 H_4 (CH_3)_3 NO_2}_{\text{Trimethylbenzbetain.}}$$

Die Darstellung dieser Verbindung geschieht, indem man Amidobenzoesäure mit Methylalkohol übergiesst, darauf dreimal so viel starke Kalilauge zusetzt als zur Lösung und Neutralisation der Säure erforderlich ist und dann Jodmethyl in dem Verhältniss von 3 Atomen des letzteren auf 1 Atom Amidobenzoesäure, zufügt. Die sich bald gelind erwärmende Mischung wird nun 3 Tage lang der Ruhe überlassen, dann der Methylalkohol durch Destillation entfernt, zu dem Rückstand Jodwasserstoff im Ueberschuss gefügt und das sich bald krystallinisch abscheidende jodwasserstoffsaure Trimethylbenzbetain in wässriger Lösung mit Bleioxydhydrat zersetzt.

Das Trimethylbenzbetain krystallisirt in kleinen weissen Nadeln, die 1 Atom Krystallwasser enthalten, welches bei 105° leicht abgegeben wird. Es ist unlöslich in Aether, schon in kaltem Alkohol sehr leicht löslich und an der Luft zerfliesslich. Es zeigt keine Reaction auf Pflanzenfarben und hat einen stark bittern Geschmack.

$$\underbrace{C_{10} H_{13} NO_2, HJ + H_2 O}_{\text{Jodwasserstoffsaures Trimethylbenzbetain.}}$$

Es krystallisirt in kleinen kurzen Prismen, welche in kaltem Wasser schwer und in heissem Wasser leicht löslich sind. Ebenso verhält es sich gegen Alkohol, in Aether aber ist es ganz unlöslich.

$$\underbrace{(C_7 H_4 (CH_3)_3 NO_2, HCl)_2, PtCl_4 + 4H_2 O}_{\text{Platindoppelsalz.}}$$

Es bildet gelbe in heissem Wasser schwer und in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Prismen, welche eine sehr beträchtliche Grösse erreichen können.

Sehr interessant ist das Verhalten des Trimethylbenzbetains beim

---

[1]) Jahresber. 1862, 333.
[2]) Ebendaselbst 1869, 659.

Erhitzen für sich. Erwärmt man nämlich die wasserfreie Verbindung bis zum Schmelzen, so verwandelt sie sich in Folge eine Atomumlagerung geradeauf in den mit ihr isomeren Dimethylamidobenzoesäure-Methyläther von der Formel $C_6H_4\begin{cases}CO_2.CH_3\\N(CH_3)_2\end{cases}$. Dieser bildet eine schwach aromatisch riechende, etwas gelblich gefärbte, bei 270° (uncorrigirt) siedende Flüssigkeit, die schwerer als Wasser und darin unlöslich ist, welche aber in kalten verdünnten Säuren unter Bildung salzartiger Verbindungen aufgenommen wird. Seine Schwefelsäureverbindung krystallisirt in sehr kleinen Prismen, die schon in kaltem Wasser leicht löslich sind, schwer aber in verdünnter Schwefelsäure, und welche nach der Formel $C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO_2.CH_3\\N(CH_3)_2\end{matrix}\right\}$, $S_2H_2O_4$ zusammengesetzt sind. Das Platindoppelsalz dieses Aethers bildet in kaltem Wasser sehr schwer lösliche spindelförmige Blättchen von der Zusammensetzung $\left(C_6H_4\left\{\begin{matrix}CO_2CH_3\\N(CH_3)_2\end{matrix}\right\}, HCl\right)_2, PtCl_4$.

Wird der Dimethylamidobenzoesäuremethyläther mit starken Mineralsäuren, oder auch mit alkoholischer Kalilauge, zum Kochen erhitzt, so wird er unter Aufnahme von Wasser sofort in Dimethylamidobenzoesäure und Methylalkohol zerlegt. Die so entstehende Dimethylamidobenzoesäure krystallisirt in weissen mattglänzenden, selbst in heissem Wasser nur wenig löslichen und bei 151° schmelzenden Nadeln.

$$\underbrace{C_{11}H_{15}NO_3 = C_8H_6N(CH_3)_3O_3}_{\text{Trimethylanisbetain.}}$$

Diese Base wird in ganz ähnlicher Weise wie das Trimethylbenzbetain durch Einwirkung von Jodmethyl auf Amidoanissäure dargestellt. Sie krystallisirt aus ihrer wässrigen Lösung in grossen, mitunter zolllangen, in der Regel sehr gut ausgebildeten, glasglänzenden Prismen, die 5 Atome Krystallwasser enthalten. Sie ist sehr leicht in heissem und ziemlich leicht in kaltem Wasser löslich, schwerer in Alkohol und gar nicht in Aether. Sie besitzt wie das Trimethylbenzbetain einen bittern Geschmack und zeigt ebenfalls keine Reaction auf Pflanzenfarben.

$$\underbrace{C_8H_6N(CH_3)_3O_3, HJ + H_2O}_{\text{Jodwasserstoffsaures Trimethylanisbetain.}}$$

Es bildet weisse glänzende Nadeln, die mitunter eine Länge von mehreren Zoll erreichen. Es ist ziemlich leicht in heissem Wasser löslich, aber sehr schwer in kaltem. Von Alkohol scheint es noch weniger leicht aufgenommen zu werden und von Aether gar nicht.

$$\underbrace{(C_8H_6N(CH_3)_3O_3, HCl)_2PtCl_4}_{\text{Platindoppelsalz.}}$$

Es krystallisirt in schmalen, gelben, namentlich in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Blättchen.

Die grosse Uebereinstimmung, welche, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, zwischen dem Trimethylbenzbetain und dem Trimethylanisbetain stattfindet, bewährt sich auch noch in dem Verhalten des letzteren in höherer Temperatur. Unterwirft man nämlich dasselbe der trockenen Destillation, so verwandelt es sich vollständig in den Methyläther der Dimethylamidoanissäure, welchem die Formel $C_6H_3\left\{\begin{matrix} CO_2 . CH_3 \\ O \quad CH_3 \\ N \quad (CH_3)_2 \end{matrix}\right\}$ zukommt, und welcher eine gelblich gefärbte, schwach aromatisch riechende, in Wasser unlösliche und bei 288° (uncorrigirt) siedende Flüssigkeit darstellt. Näheres über diesen Aether und dessen Zersetzungsprodukte werde ich erst später mittheilen.

---

166. Rich. Wagner und B. Tollens: Ueber Diallyl und Versuche zur Gewinnung von Allylbenzol.

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

Nachdem fast alle Alkoholderivate statt Wasserstoff in das Benzol eingeführt worden, lag es nahe, zu versuchen auf ähnliche Weise das Radical Allyl einzuführen, und so das Allylbenzol zu bilden. In der That haben Fittig und Bigot[1]) die Reaction von Natrium auf ein Gemenge von Brombenzol und Allyljodür schon versucht, jedoch ohne günstigen Erfolg. Es blieb die Möglichkeit, dass das Allylbromür, welches nach dem von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit Henninger angegebenen Verfahren in grosser Menge herzustellen ist, sich besser zu dieser Reaction eignen möchte, und haben wir deshalb einige Versuche zur Gewinnung des Allylbenzols ausgeführt, welche zwar nicht das gewünschte Resultat ergeben haben, bei welchem jedoch einige Beobachtungen gemacht wurden, deren Mittheilung gestattet sei.

Bei Anwendung von 48 Grm. Allylbromür, 56 Grm. Brombenzol, 102 Grm. Benzol und 23 Grm. Natrium trat die Reaction beim Erwärmen auf gegen 60° so lebhaft ein, dass Abkühlung erforderlich war. Nach beendeter Zersetzung destillirten wir wie gewöhnlich über freiem Feuer ab, wobei sich zeigte, dass unter starker Verkohlung das wahrscheinlich entstandene Produkt sich zersetzt hatte, denn ein

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 141, S. 160.

Destillat schien ausser Benzol und Diallyl kaum in nennenswerther Menge vorhanden zu sein.

In der Meinung, das Natrium habe die Zerstörung des vielleicht gebildeten Produkts dadurch veranlasst, dass es mit demselben in der beobachteten blauen Masse verbunden geblieben ist, welche dann bei der trockenen Destillation sich völlig zersetzt hatte, suchten wir diese Natriumverbindung dadurch zu zerlegen, dass wir nach dem Abdestilliren des Benzols und der flüchtigsten Theile im Wasserbade, vorsichtig auf die Natriummasse Alkohol tröpfelten, welcher heftig einwirkt. Darauf wurde Wasser hinzugebracht, welches sich mit dem Bromnatrium als schwere Schicht unter einem oberen öligen Liquidum ablagerte.

Letzteres versuchten wir durch Destillation im Wasserdampf zu reinigen, erhielten jedoch nur wenig Destillat, während ein dicker, styrolartig riechender, wenig einladender Rückstand blieb, aus dem nach längerer Zeit etwas Diphenyl zu krystallisiren schien.

Da das Allylbenzol jedenfalls einen nicht weit von dem des Propylbenzols (157°) entfernten Siedepunkt besitzt, musste es, wenn es vorhanden, jedenfalls sich in den Destillaten vorfinden. Diese wurden deshalb fractionirt, wobei sich jedoch herausstellte, dass zwischen 100 und 200° fast nichts destilirte, also das gewünschte Produkt nicht vorhanden war. Hieraus zu schliessen, dass es sich überhaupt nicht gebildet hat, wäre voreilig, wir glauben im Gegentheil, dass es, oder vielmehr die daraus durch Polymerisation entstandenen Produkte in jenem dicken öligen Destillationsrückstande enthalten sind. Hierauf deutet, dass jenes Oel von Brom ohne Entwicklung von viel HBr stark angegriffen wurde, dass es also ungesättigte Gruppen enthalten musste. Die Bromverbindungen waren jedoch nicht der Art, dass eine nähere Untersuchung irgend Aussicht auf Erfolg geboten hätte.

Das beim Abdestilliren unter 100° Erhaltene enthielt ausser Benzol einen mit Brom verbindbaren Kohlenwasserstoff, der sich als Diallyl erwiesen hat. Wir haben seine Identificirung durch Untersuchung des Tetrabromürs ausgeführt, sind hierbei jedoch auf Differenzen gestossen, welche uns zur Ausdehnung unserer Arbeit veranlasst haben. Die durch Versetzen des unter 100° Erhaltenen mit Brom und Abdestilliren des Benzols erhaltene krystallinische Masse schmolz nämlich nach einmaligem Umkrystallisiren bei 46°, und bei sorgfältigem lange fortgesetzten Umkrystallisiren erhöhte sich der Schmelzpunkt immer mehr, bis er bei 62.5—63.5° constant blieb. Die Analyse zeigte, dass der von uns erhaltene Körper wirklich die Zusammensetzung des Diallyltetrabromürs $C^6H^{10}Br^4$ besass.

Er bildet 4-seitige Säulen von etwas campherartigem Geruch. Im Gegensatze zu dieser Beobachtung wird dem Diallyltetrabromür der Schmelzpunkt 37° beigelegt, und es war von Interesse, zu erfahren, ob das aus Allylbromür erhaltene sich von dem mittelst Allyljodür zu

bereitenden wirklich unterscheidet, oder ob die Differenz auf nicht genügender Befreiung des mittelst Allyljodür erhaltenen Bromürs von anderen öligen Produkten, welche den Schmelzpunkt erniedrigen, beruht:

Um zuerst zu erfahren, ob Allylbromür ohne Beimengung von Brombenzol ebenfalls ein Diallyl liefert, dessen Tetrabromür bei 63° schmilzt, haben wir 43 Grm. desselben mit 25 Grm. Benzol und 9 Grm. Natrium zusammengebracht. Hierbei bemerkten wir weder in der Kälte noch in der Wärme die geringste Reaction, auch ein Zusatz von etwas Wasser, der Silva[1]) in seinen ähnlichen mit Aether hergestellten Mischungen einen guten Erfolg gegeben hat, war ganz ohne Wirkung, bis es uns endlich gelang, durch Zusatz eines Tröpfchens Alkohol eine regelmässige Reaction hervorzugreifen, welche sich normal fortsetzte, bis das Natrium in die bekannte blaue Masse verwandelt war[2]).

Die bis 70° siedenden Produkte, welche wir durch Fraktioniren des im Wasserbade Abdestillirten erhielten, haben wir mit Brom versetzt und hier nach sehr häufig wiederholter Krystallisation bei 63° schmelzende Krystalle erhalten, welche genau den Bromgehalt des Diallyltetrabromürs zeigten.

Hierauf haben wir mittelst Allyljodür Diallyltetrabromür hergestellt, um es mit dem aus Allylbromür gebildeten zu vergleichen.

Wir wählten die von Oppenheim[3]) angegebene Methode der Erhitzung von Mercurallyljodür mit Cyankaliumlösung und erhielten constant bei 58—60° siedendes Diallyl, welches in der That beim Versetzen mit Brom ein Produkt lieferte, das sich dem von uns mittelst des Allylbromürs hergestellten ganz gleich verhielt. Der im Anfang etwas niedrigere Schmelzpunkt erhöhte sich nämlich nach längerer Krystallisation auf 60—63.5°, welcher sonach der wahre Schmelzpunkt des Diallyltetrabromürs ist.

Aus theoretischen Gründen (s. u.) suchten wir bei der Bereitung des Diallyls aus Allylbromür das Natrium zu vermeiden und deshalb die von Oppenheim für das Allyljodür gegebene Methode womöglich auch auf das Allylbromür anzuwenden. Zu diesem Zwecke erhitzten wir 10 Grm. Allylbromür, 7 Grm. Cyankalium, 10 Grm. Quecksilber und 15—20 Grm. Wasser im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade. Das Quecksilber veränderte sich hierbei nicht, wohl aber färbte sich der Inhalt der Röhre tief braun. Beim Destilliren mit Wasser ging

---

[1]) Bull. Soc. chim. [2] 18, p. 530.

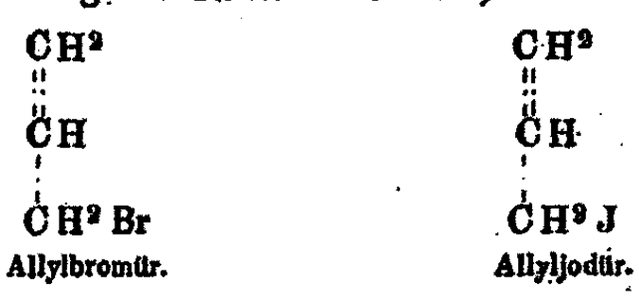
[2]) Es scheint also, als ob vollkommen alkoholfreie Materialien in ähnlichen Reaktionen nicht auf einander wirken, und dass in Friedel und Silva's Versuch der Wassertropfen auch nur die Bildung einer Spur Alkohol in ihrem Aether veranlasst habe.

[3]) Diese Berichte 1871, S. 672.

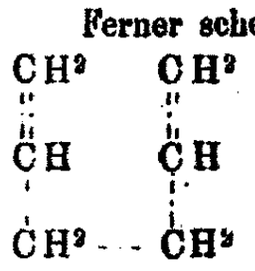
eine nicht unbedeutende Menge eines farblosen Oeles über, welches für sich destillirt, fast ganz zwischen 110 und 120° überging, also, wie auch der Geruch zeigte, nicht Diallyl sondern Allylcyanür (Sp. 118°) war. Die Reaction ist also mit Umgehung des Quecksilbers auf die Weise erfolgt, dass sich einfach aus Allylbromür und Cyankalium Allylcyanür und Bromkalium gebildet haben, und zwar entsteht aus Allylbromür dasselbe Cyanür wie wir dem Allyljodür.

Einen anderen Weg, ohne Anwendung von Natrium zum Diallyl zu gelangen, musste die Anwendung des von Wislicenus eingeführten Entbromungsmittels, nämlich des feinvertheilten Silbers bieten, und es blieb zu prüfen, ob auf diese Weise ein anderes Diallyl sich aus dem Allylbromür bildet. Um dies zu prüfen, brachten wir 7 Grm. Allylbromür und 8 Grm. Silberpulver zusammen. Im ersten Augenblick war die Reaction heftig, so dass Abkühlung nöthig wurde, doch verlangsamte sie sich bald. Nach 12 stündigem Erhitzen auf 100° in zugeschmolzenem Rohr wurde abdestillirt und ein genau bei 58—60° siedendes Produkt erhalten, welche übrigens nach den Analysen noch etwas Brom enthielt, das erst durch wiederholtes Erhitzen mit Silber und zuletzt etwas Natrium entfernt werden konnte, wobei sich der Siedepunkt nicht änderte.

Auch in diesem Versuch ist also bei 58—60° siedendes Diallyl erhalten worden, und aus allen ergiebt sich, dass Allylbromür und Jodür immer dasselbe Produkt liefern, sie folglich analog constituirt sind, nämlich die folgende Structur besitzen [1]).



Ferner scheint es hiernach, dass Diallyl wirklich nach der Formel



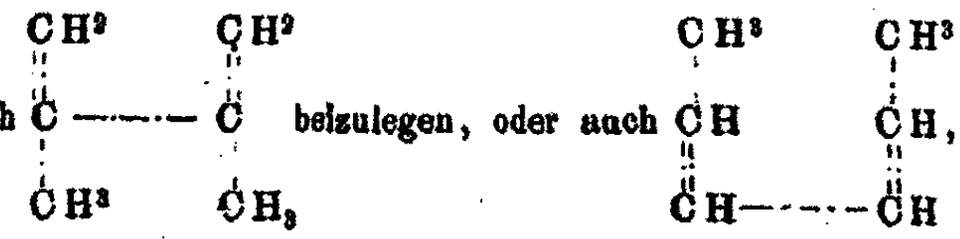
constituirt sei, obgleich immer noch einige Bedenken dem entgegenstehen.

Da diese Bedenken die Hauptveranlassung zu einem Theil der vorliegenden Arbeit gebildet haben, sei es erlaubt, sie kurz anzuführen.

In sehr vielen Fällen hat sich gezeigt, dass die correspondiren-

[1]) Hieraus ergiebt sich, dass, wenn bei der Bildung von Crotonsäure aus Allylalkohol eine Umlagerung stattfindet, wie Kekulé (Ann. Chem. Pharm. 162, S. 319) annimmt, diese nicht auf dem Wege vom Allylalkohol zum Allyljodür eintritt.

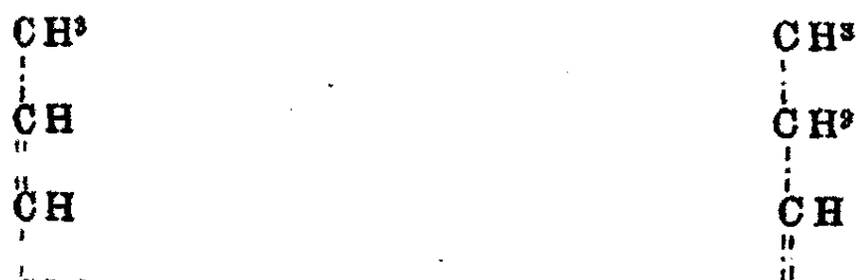
den Allyl- und normalen Propylverbindungen denselben Siedepunkt besitzen, und den Beweggrund zum genaueren Studium des Diallyls bildete die auffallende Thatsache, das dasselbe bei 58—60° siedet, während normales Dipropyl bei 68—70° übergeht. Bei 58—60° dagegen siedet das von Schorlemmer wie von Silva untersuchte Diisopropyl. Es liegt folglich nahe, dem Diisopropyl analoge Structur nämlich



beizulegen, oder auch

denn Körper von dieser Lagerung werden wahrscheinlich niedriger sieden als das normale Dipropyl. Sie können natürlich nur entstehen, wenn in dem Moment des Herausnehmens von Br und J eine Umlagerung stattfindet, die man sich auf die Weise denken kann, dass das Natrium HJ abtrennt[1]) dies unter H-Abscheidung zersetzt und der Wasserstoff sich an die vorher von J eingenommene Stelle bewegt (s. Kekulé l. c.), während die freigebliebenen Affinitäten zur Bindung zweier Moleküle verwandt werden. Eine ähnliche Anomalie der Siedepunkte, nämlich die Thatsache, dass das Methylallylbromür 10° niedriger siedet als das Aethylvinylbromür, worauf Wurtz und kürzlich Linnemann[2]) aufmerksam gemacht haben, würde bei Zulassung der zweiten oben angeführten Formel für das Diallyl verschwinden, denn wenn sich aus Allyljodür vorübergehend die Gruppe

bildet, so wird das Methyallyl naturgemäss zu

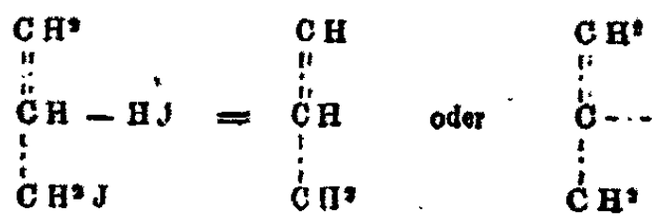


und verschieden vom Aethylvinyl oder

(s. Linnemann l. c.).

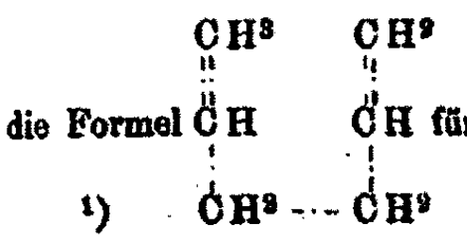
---

[1])



[2]) Ann. Chem. Pharm. 161, S. 200.

Gegen diese etwas verlockenden Erklärungen spricht jedoch die oben angeführte Thatsache, dass auch mit Silber, wobei solche Abspaltungen von HBr oder HJ schwer anzunehmen sind, sich das bei 58—60° siedende Diallyl bildet. Somit möchte es für den Augenblick besser sein, von einer Erklärung der Anomalien abzusehen und ohne weitere Hypothese Bindung des Kohlenstoffs an derselben Stelle anzunehmen, an welcher vorher Br und J befindlich waren, so dass die Formel



für das Diallyl bis auf weiteres bestehen bleibt.

[1])

Göttingen, 26. April 1873.

---

167. B. Tollens: Notiz zur Auffindung von Schwefelverbindungen mittelst des Löthrohres.

Bekanntlich ist eine der einfachsten Prüfungen zu analysirender Substanzen auf Schwefelverbindungen das Erhitzen derselben auf Kohle mit Soda in der inneren Löthrohrflamme. Merkwürdigerweise wird nirgends darauf aufmerksam gemacht, dass man zu dieser Probe sich der Gasflamme nicht bedienen darf, sondern eine Oel- oder Kerzenflamme anwenden muss, um Irrthümer zu vermeiden. Steinkohlengas enthält nämlich zuweilen so viel Schwefel, dass schon nach nur eine Minute dauerndem Blasen auf reine Soda letztere Silber stark schwärzt, während bei Anwendung einer Kerzenflamme dies hie gelingt.

Obiges war übrigens zu vermuthen, da eine an einem Platindraht geschmolzene Sodaperle als Mittel benutzt wird, den Schwefel des Gases zum Zweck der Nachweisung zu fixiren.

---

168. C. Hintze: Krystallographische Untersuchungen über Naphtalinderivate.

(Eingegangen am 2. Mai.)

Laurent beschrieb 1850 in seiner Abhandlung [2]) *sur la série naphtalique* eine grosse Reihe Chlorsubstitutions- und Chloradditionsprodukte des Naphtalins, sowohl nach ihrem chemischen Verhalten, als nach ihrer Krystallform. Was nun seine chemischen Angaben betrifft, so wurden dieselben zum Theil berichtigt durch eine Arbeit von

---

[1]) Vgl. hierzu die im vorigen Hefte abgedruckte Notiz von B. Tollens (S. 518.) W.

[2]) Revue scientifique et industrielle.

Faust und Saame „über Naphtalinderivate“ [1]). Noch mehr aber bedurften einer Revision seine krystallographischen Angaben, da dieselben, in der Form, wie sie vorliegen, für die Wissenschaft gänzlich unbrauchbar sind.

Da ich nun durch gütige Vermittelung des Hrn. Prof. Groth von Hrn. Faust in Göttingen die Krystalle erhielt, die bei der oben erwähnten Arbeit dargestellt worden, war es mir möglich, zu versuchen, Laurent's Messungen zu revidiren, und das als zuverlässig Annehmbare festzustellen. Die speciellen Resultate meiner Untersuchung erscheinen soeben in Poggendorff's Annalen, und es mögen hier nur die dabei gewonnenen theoretischen Schlussfolgerungen, anlangend den Zusammenhang zwischen Krystallform und chemischer Constitution, mitgetheilt werden.

Stellen wir zunächst die Axenverhältnisse der vorzugsweise behandelten Chloradditionsprodukte zusammen, so erhalten wir folgende Tabelle:

		a : b : c	γ	p : p (über s) [2])
I.	$C_{10}H_8Cl_4$	0.76738 : 1 : 0.70035	112° 25'.8	109° 20'
II.	$C_{10}H_7Cl, Cl_4$ . . .	0.79275 : 1 : 0.74698	118° 37'.0	110° 20'
III.	$C_{10}H_6Cl_2, Cl_4$ . .	0.75214 : 1 : 1.2350	115° 40'.9	(110° 44'.3)
	$C_{10}H_6Br_2, Cl_4$ . .	0.75214 : 1 : 1.2350	115° 40'.9	(110° 44'.3)
	$C_{10}H_6Cl_2, Br_4$ . .	0.79232 : 1 : 1.2334	114° 51'.3	(108° 34'.7)
	$C_{10}H_6ClBr, Br_4$	0.80737 : 1 : 1.2425	114° 17'.5	(108° 18'.3)
IV.	$C_{10}H_5Br_3, Br_4$ . .	0.73801 : 1 : 1.0276	108° 24'.9	110°
	$C_{10}H_5Br_2Cl, Br_4$	0.71654 : 1 : 1.0173	106° 25'.8	111°

Man ersieht aus dieser Tabelle, dass in den Gruppen III und IV je vier, resp. zwei isomorphe Körpee enthalten sind, während sich die Körper verschiedener Gruppen theils durch ihr Axenverhältniss, theils durch die Axenschiefe erheblich unterscheiden.

Vergleicht man die Körper der Gruppe III mit einander, so sieht man, dass beliebig viel und beliebig welche (substituirte oder addirte) Chloratome durch Bromatome ersetzt werden, ohne dass die entstehenden Verbindungen aufhören, isomorph zu sein: Es ist aber unbedingt anzunehmen, dass diese Isomorphie nur dann bestehen bleibt, wenn für ein Chloratom ein substituirtes Bromatom an derselben Stelle des Moleküls eintritt. Anderenfalls müsste ein Produkt entstehen, welches einem Isomeren der Chlorverbindung entspricht. Da nun isomere organische Verbindungen bisher niemals isomorph gefunden worden sind, so ist dies noch weniger zu erwarten bei zwei derartig verschiedenen Körpern.

Die Krystallform des Dichlornaphtalintetrachlorides ist nach den Anschauungen, die sich aus dem Studium der Benzolderivate von

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. CLX, Heft 1.

[2]) p : p ist der Winkel des primären Prismas ∞P, und eingeklammert, wenn die Flächen desselben nicht beobachtet worden sind.

Groth ergeben haben, das Resultat einer morphotropischen Wirkung auf das Monochlornaphtalintetrachlorid, durch den wasserstoffsubstituirenden Eintritt eines Chloratoms. Eine isomorphe Verbindung entsteht aber, wenn statt dieses Chloratoms ein Bromatom eintritt, d. h. es ist die morphotropische Wirkung des Broms auf jene Verbindung sehr nahe gleich derjenigen des Chlors. Bezeichnen wir also Elemente oder Radicale, welche bei der Substitution an derselben Stelle im Molekül einer bestimmten Verbindung so ähnliche morphotropische Wirkung ausüben, dass dabei isomorphe Körper entstehen, als „isomorphotrop in Bezug auf diese Verbindung," so können wir jetzt sagen, Chlor und Brom sind isomorphotrop in Bezug auf Monochlornaphtalintetrachlorid. Sie sind es ferner aber auch in Bezug auf das Monobromnaphtalintetrachlorid, denn wenn von den noch übrigen Wasserstoffatomen eines durch Chlor oder durch Brom vertreten wird, so entstehen wieder zwei isomorphe Körper, wie die obige Tabelle zeigt. Ja, es entstehen sogar isomorphe Körper, wenn die addirten Chloratome durch gleichviel Bromatome ersetzt werden.

Die Gruppe IV zeigt endlich, dass auch Chlor und Brom isomorphotrop sind in Bezug auf Dibromnaphtalintetrabromid.

Daraus ist als höchst wahrscheinlich der Schluss zu ziehen, dass wenn zwei Stoffe, wie Chlor und Brom in Bezug auf eine Verbindung, wie das Naphtalin, isomorphotrop sind, sie es auch in Bezug auf alle weiteren Derivate desselben sind. Der Umstand, dass man bereits eine Anzahl Isomorphien zwischem einem Brom- und dem entsprechenden Chlorsubstitutionsprodukte organischer Verbindungen kennt, deutet darauf hin, dass ein solches Gesetz auch bei anderen Verbindungen, als deren des Naphtalins, gelten dürfte.

Wegen der Isomorphotropie des Chlors und Broms in Bezug auf die Naphtalinverbindungen muss das Trichlornaphtalintetrachlorid, über dessen Krystallform keine Angaben vorliegen, isomorph sein mit dem Tribromnaphtalintetrabromid und dem Monochlordibromnaphtalintetrachlorid. Wir können also, wenn wir die morphotropische Aenderung des Chlors oder Broms in Bezug auf das Naphtalintetrachlorid, die ja nahe gleich ist, erforschen wollen, die Krystallform dieser letztern beiden, als nahe gleich für jenen Körper substituiren. Dann besitzen wir eine vollständige Substitutionsreihe von vier Gliedern, nämlich Naphtalintetrachlorid selbst, und dasselbe mit ein, zwei und drei wasserstoffsubstituirenden Chloratomen. Wenn wir für die Krystallform des letztern Körpers das Mittel aus derjenigen seiner beiden Isomorphen einsetzen, so sind die Axenverhältnisse aller vier Körper folgende:

	a	: b	: c	γ	p:p (über a)
I. $C_{10}H_8Cl_4$	= 0.76733	: 1	: 0.70035	112° 25'.8	109° 20'
II. $C_{10}H_7Cl, Cl_4$	= 0.79275	: 1	: 0.74698	119° 37'.	110° 20'
III. $C_{10}H_6Cl_2, Cl_4$	= 0.75214	: 1	: 1.2350	115° 40'.9	(110° 44'.3)
IV. $C_{10}H_5Cl_3Cl_4$	= 0.72728	: 1	: 1.0225	107° 25'.9	110° 30'

Diese Uebersicht zeigt, dass bei der Substitution von Chlor für Wasserstoff im Naphtalintetrachlorid die Winkel einer Krystallzone (p : p) ganz nahe gleich bleiben, gerade wie es bei den Benzolderivaten von Groth nachgewiesen ist, dass also auch hier die morphotrophische Einwirkung sich nur auf gewisse krystallographische Richtungen erstreckt, nur mit dem Unterschiede, dass diese Einwirkung bei den Benzolderivaten eine stärkere ist, als bei den Naphtalinderivaten. Diese Thatsache steht in vollem Einklang mit der bereits von Groth ausgesprochenen Ansicht, dass die morphotropische Wirkung eines Stoffes nicht nur von seiner chemischen Natur, sondern auch von der Beschaffenheit derjenigen Verbindung abhänge, in welche er substituirend eintritt. Es ist *a priori* aus mechanischen Gründen plausibler, anzunehmen, dass ein substituirendes Element oder Radical in den Eigenschaften eines complicirter zusammengesetzten Moleküls nur eine geringere Aenderung hervorzubringen vermag, als in denen eines aus weniger Atomen bestehenden Moleküls, wie es hier in der That stattfindet. Auf diese Annahme weisen auch manche Erscheinungen bei unorganischen Verbindungen hin, wo Elemente sich in complicirteren Verbindungen isomorph vertreten, die es in einfacheren nicht mehr thun.

Mineral. Labor. d. Univ. Strassburg, April 1873.

---

169. Harry Grimshaw und Carl Schorlemmer: Ueber die Oenantylsäure und den normalen Heptylalkohol.

(Eingegangen am 6. Mai.; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim).

Weitere vergleichende Untersuchungen über die aus Oenanthol und die aus normalem Heptan erhaltene Oenanthylsäure haben Folgendes ergeben.

Der Aethyläther der Säure aus Oenanthol ist eine angenehm obstartig riechende Flüssigkeit, welche bei 186—188° siedet, wenn der Quecksilberfaden ganz im Dampf ist.

Die Bariumsalze der zwei Säuren haben nicht nur dieselbe Krystallform, sondern auch genau dieselbe Löslichkeit in Wasser. Die Calciumsalze enthalten, wie die Calciumsalze der anderen normalen Säuren[1]), ein Molekül Krystallwasser und besitzen ebenfalls gleiche Löslichkeit; beide krystallisiren in sehr dünnen, meist büschelförmig vereinigten Nadeln. Die Kupfersalze werden als halbweiche Niederschläge erhalten, welche beim Stehen körnig werden; sie sind in Wasser unlöslich, lösen sich aber leicht in absolutem Alkohol. Beim Ver-

[1]) Lieben und Rossi, Ann. Chem. Pharm. 165, 119.

dunsten dieser Lösung scheidet sich das aus Oenanthol erhaltene Salz in kleinen grünen Nadeln oder Prismen aus, während das aus Heptan sich zuerst flüssig ausschied und dann zu einer amorphen Masse eintrocknete. Das Kupfersalz von Franchimont's Heptylsäure schied sich ebenfalls zuerst in Tröpfchen aus, welche aber krystallinisch erstarrten. Im Uebrigen zeigen die von uns dargestellten Verbindungen die grösste Aehnlichkeit mit den entsprechenden der Heptylsäure. Ob die bei den Kupfersalzen beobachteten Verschiedenheiten wesentliche sind, müssen weitere Versuche entscheiden.

Jedenfalls aber gehört die Oenanthylsäure der normalen Reihe an, und, da ihr Aldehyd so leicht zugänglich ist, bildet derselbe den besten Ausgangspunkt für die Darstellung der fast noch unbekannten normalen Heptylverbindungen. Die Umwandlung des Aldehyds in den Alkohol ist schon vor einigen Jahren von Bouis und Carlet ausgeführt worden; durch Einwirkung von Zink und Essigsäure auf Oenanthol erhielten sie ein Heptylacetat; der daraus dargestellte Alkohol soll bei 165° sieden [1]). Wenn diese Angabe richtig ist, so kann dieser Heptylalkohol nicht der normale sein; denn sein Siedepunkt liegt nur 8° höher als der des normalen Hexylalkols. Der Eine von uns hat schon früher diese Versuche wiederholt, konnte aber keinen Alkohol erhalten; das Hauptprodukt bestand aus hochsiedenden Condensationsprodukten des Oenanthols [2]).

Wir haben daher jetzt zur Reduction des Oenanthols uns des vortrefflichen Verfahrens von Lieben und Rossi bedient. Oenanthol wurde mit der fünfzigfachen Menge von Wasser zusammengeschüttelt und dem Gemisch allmälig Natriumamalgam und verdünnte Schwefelsäure zugefügt. Das Produkt enthielt neben Heptylalkohol noch eine sehr hochsiedende Flüssigkeit, die leicht durch Destillation entfernt werden konnte.

Der so erhaltene Heptylalkohol ist eine farblose, etwas ölige Flüssigkeit, welche einen aromatischen Geruch besitzt und bei 175—177° siedet, wenn die ganze Quecksilbersäule im Dampf ist. Der hohe Siedepunkt ist ein weiterer Beweis dafür, dass dieser Alkohol, und folglich auch die Oenanthylsäure, normale Verbindungen sind.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 124, 352.
[2]) Ann Chem. Pharm. 136, 261.

170. Heinr. Baumhauer: Ueber die Affinität des Broms zum Sauerstoff.

(Eingegangen am 9. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Hr. J. Thomsen hat kürzlich in einem Aufsatze „über die Affinität des Sauerstoffs zum Chlor, Brom und Jod" (d. Ber. S. 429) aus thermochemischen Messungen gefolgert, dass im Gegensatz zu den herrschenden Ansichten die Affinität zwischen den Bestandtheilen der Bromsäure bedeutend geringer sei als diejenige, welche sich bei der Chlorsäure zeigt. Er sagt selbst, dass dieses Resultat wohl etwas unerwartet sei. In der That findet man in einzelnen Lehrbüchern der Chemie die Angabe, das Brom triebe das Chlor aus der Chlorsäure unter Bildung von Bromsäure aus. So heisst es z. B. in Roscoe's kurzem Lehrbuche, Braunschweig 1871, S. 34: „Setzt man Brom zu einer Lösung von Kaliumchlorat, so entweicht das Chlor und wird durch Brom ersetzt; während also Chlor das Brom aus der Wasserstoffverbindung verdrängt, findet das Umgekehrte bei der Oxysäure statt."

Ich habe nun eine Lösung von chlorsaurem Kali mit Brom erhitzt, konnte aber nach dem Eindampfen neben chlorsaurem Kali kein bromsaures Kali nachweisen. Ebenso wenig erhielt ich bromsaures Kali beim Zusammenbringen von Bromwasser mit chlorsaurem Kali unter Zusatz von wenig Salpetersäure. Beim Jod begünstigt nämlich unter sonst gleichen Umständen ein Zusatz von wenigen Tropfen Salpetersäure die Bildung von jodsaurem Kali.

Es scheint mir hiernach festzustehen, dass die Verwandtschaft zwischen Brom und Sauerstoff wirklich geringer ist als diejenige zwischen Chlor und Sauerstoff.

---

171. M. Nencki: Zur Kenntniss des Sulfoharnstoffs.

(Eingegangen am 10. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Versetzt man eine kalt gesättigte wässrige Lösung von Sulfoharnstoff mit der äquivalenten Menge von Cyanquecksilberlösung, so scheidet sich alsbald ein krystallinischer Niederschlag eines Doppelsalzes aus, welcher ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet bei der Analyse mit der Formel:

$CSN_2H_4C_2N_2Hg$ übereinstimmende Zahlen ergab:

(ber. Hg 61.0 gef. 61.4. ber. S 9.75 gef. 9.81).

Der in kaltem Wasser nur wenig lösliche Körper lässt sich aus heissem nicht umkrystalliren, indem beim Erwärmen der wässrigen Lösung ein schwarzer Niederschlag von Schwefelquecksilber sich bil-

det und zugleich der Geruch nach Blausäure auftritt. Wird die wässrige Lösung des Salzes bis zur vollständigen Entschweflung gekocht, so erhält man nach dem Verdunsten der vom Metallsulfid abfiltrirten Lauge glänzende, prismatische Krystalle eines Körpers, der durch die Analyse und Schmelzpunktbestimmung mit Leichtigkeit als identisch mit dem von J. Haag aufgefundenen und später von A. W. Hofmann[1]) als Entschweflungsprodukt des Sulfoharnstoffs erkannten Dicyanamid erkannt werden konnte. Die Zersetzung der Cyanquecksilberverbindung erfolgt demnach nach folgender Gleichung:

$$CS\,N_2\,H_4\,C_2\,N_2\,Hg = CN_2\,H_2 + 2(CNH) + HgS$$

und das so entstandene Cyanamid geht dann durch Polymerisation in das Dicyanamid über. Die Entschweflung der Sulfoharnstoffe mittelst Cyanquecksilber ist eine sehr glatte. Ich habe auf die Weise grössere Quantitäten von Dicyanamid dargestellt und hoffe demnächst über einige Derivate desselben berichten zu können.

Sulfoharnstoff wird vom Essigsäureanhydrid beim gelinden Erwärmen mit Leichtigkeit gelöst und erstarrt beim Erkalten der heissen Lösung zu einer gelben krystallinischen Masse, welche aus heissem Wasser mehrfach umkrystallisirt, zuletzt farblose Prismen lieferte. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz führte zu der Formel des monoacetylirten Sulfoharnstoffs: $CS(C_2H_3O)H_3N_2$

Versuch.		Theorie.	
C	30.25 pCt.	C_3	30.50 pCt.
H	5.41	H_6	5.08
N	23.52 und 23.94	N_2	23.72
S	27.27	S	27.11
	—	O	13.56

Der acetylirte Sulfoharnstoff löst sich leicht in Alkohol und heissem Wasser, weniger in kaltem und in Aether. Er schmilzt bei 11.5° (uncorrigirt) zu einer farblosen Flüssigkeit. Die wässrige Lösung reagirt neutral und giebt mit Platinchlorid ein krystallinisches im Wasser schwer lösliches Salz von der Zusammensetzung

$$CS(C_2H_3O)H_3N_2 2HCl, PtCl_4.$$

Beim Erhitzen des Acetylsulfoharnstoffs mit Phosphorsäureanhydrid destillirt ein stechend riechendes im Wasser untersinkendes Oel über. Die dabei auftretende starke Verkohlung und in Folge davon nur wenig ergiebige Ausbeute verhinderten mich indessen bis jetzt an einer genaueren Untersuchung dieser Substanz.

In dem diesjährigen Märzhefte der Liebig'schen Annalen findet sich eine Notiz von Volhard über den von Maly aus Chloressigsäure und Sulfoharnstoff erhaltenen Chloracetylsulfoharnstoff. Unab-

[1]) Diese Berichte II, S. 606.

hängig von Maly und Volhard habe ich ebenfalls den Chloracetylsulfoharnstoff dargestellt und analysirt. Erst nachdem ich die Kenntniss von der Maly'schen Entdeckung erhalten, habe ich die weitere Untersuchung dieses Körpers aufgegeben.

Laboratorium für medicinische Chemie in Bern.

---

172. Victor Meyer und H. Haffter: Ueber Chloralbestimmung.

(Eingegangen am 12. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die schädlichen Verunreinigungen, welche nicht selten in dem aus chemischen Fabriken oder Apotheken bezogenen Chloralhydrat vorkommen, legten den Wunsch nahe, eine bequeme Methode zur quantitativen Ermittelung des Gehaltes eines vorliegenden Präparates an reinem Chloral festzustellen. Die im folgenden beschriebene Methode ist so einfach, dass sie jeder Apotheker ohne andere Hülfsmittel, als die zur Alkalimetrie erforderlichen, in wenigen Minuten ausführen kann. Da dieselbe sehr gute Resultate liefert, so halten wir es nicht für überflüssig, dieselbe auch weitern Kreisen bekannt zu machen.

Da sich Chloralhydrat mit wässrigen Alkalien glatt zu Chloroform und ameisensaurem Salz umsetzt, gemäss der Gleichung

$$C_2Cl_3H_3O_2 + NaOH = CHCl_3 + HCO_2Na + H_2O$$

so neutralisirt offenbar 1 Mol. Chloralhydrat genau 1 Mol. Natron, oder 165.5 Grm. Chloralhydrat neutralisiren 1000 CC. Normalnatronlauge. Trägt man also eine gewogene Menge des zu untersuchenden Präparates in ein abgemessenes Volumen überschüssiger Normalnatronlauge und bestimmt das überschüssige Natron durch Zurücktitriren mit Normalsalzsäure, so ergiebt sich das verbrauchte Natron, und aus ihm die vorhandene Menge Chloralhydrat ohne weiteres, nach der Gleichung

$$x = \frac{(a - b)\ 165.5}{1000}\ \text{Grm.}$$

wenn a die angewandte Anzahl CC. Normalnatron, b die zum Zurücktitriren erforderlichen CC. Normalsalzsäure bedeuten.

Wir haben festgestellt, dass die Zersetzung des Chloralhydrats durch Normalnatron augenblicklich mit quantitativer Schärfe verläuft. Bei Anwendung von $\frac{1}{10}$ Normalnatron erfolgt sie erst beim Erhitzen und auch so kaum vollständig; dies Reagens ist daher nicht geeignet.

Zu den Versuchen wurde schön krystallisirtes, von Merck in Darmstadt bezogenes Chloralhydrat verwandt. Vor dem Versuch wurde es, um eine Spur Feuchtigkeit zu entfernen, eine Stunde im Exsiccator getrocknet. Will man Resultate erzielen, deren Fehler

kleiner als ½ pCt. ist, so nimmt man für die Bestimmung wenigstens 4 Grm., da, falls man die Ablesung bis auf $\frac{1}{10}$ CC. genau auszuführen im Stande ist, alsdann die Fehlergrenze die genannte wird.

Beleganalysen:

I. 6.6456 Grm. Chloralhydrat wurden in Wasser gelöst, dazu 50 CC. Normalnatronlauge und etwas Lakmustinktur gegeben. Es waren zur Neutralisation erforderlich 9.8 CC. Normal H Cl; demnach verbraucht 40.2 CC. Normal Na OH oder gefunden 6.6531 Grm. Chloralhydrat.

II. Angewandt: 6.3925 Grm. Dazu 60 CC. Normal Natron. Zurücktitrirt: 21.4 CC. Normal H Cl. verbraucht also 38.6 CC. Normal Natron, oder gefunden: 6.3883 Grm. Chloralhydrat.

Diese Analysen ergaben in Procenten:

	Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
Chloralhydrat	100.00	100.09	99.94

Wenn das Chloralhydrat als Verunreinigung freie Salzsäure enthält, so ist darum die Methode nicht minder brauchbar, nur muss man alsdann die freie Salzsäure durch Schütteln der wässrigen Lösung mit reinem kohlensaurem Kalk entfernen: Es genügt, die freie CO_2 durch Schütteln mit dem Luftvolumen im Maasscylinder zu entfernen.

11.3100 Grm. reines Chloralhydrat wurden in Wasser gelöst und absichtlich mit freier Salzsäure versetzt. Darauf wurde im Maasscylinder mit $CaCO_3$ geschüttelt bis die Flüssigkeit neutral reagirte, das überschüssige Carbonat absitzen gelassen und genau die Hälfte der Flüssigkeit für die Titrirung verwandt; es war also angewandt 5.6550 Grm.

Dazu Normalnatron	50 CC.
Zurücktitrirt mit Normal H Cl	15.9
Verbraucht Normalnatron 34.1 CC. entspr.	5.6435 Grm.

Chloralhydrat.

In Procenten wäre dies:

	Berechnet.	Gefunden.
Chloralhydrat	100.00	99.81

Zürich, d. 9. Mai 1873.

---

173. A. Michaelis: Ueber aromatische Phosphorverbindungen.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnicums zu Karlsruhe; eingegangen am 13. Mai, verlesen in der Sitzung von Hrn. Hofmann.)

Von den aromatischen Phosphorverbindungen, welche denen des Stickstoffs correspondiren, sind es namentlich zwei, welche besonderes Interesse in Anspruch nehmen. Das Phosphoranilin $PH_2 - C_6H_5$

und die Verbindung $PO_2 - C_6H_5$. Beide sind bis jetzt nicht dargestellt. Durch die Einwirkung des Jodphosphoniums auf alkoholische Jodide, welche A. W. Hofmann zu so interessanten Resultaten führte, gelang es diesem Chemiker nicht, das Phosphanilin zu erhalten; der Versuch scheiterte an der grossen Stabilität des Monochlorbenzols. Von der Ansicht ausgehend, dass sich beide genannten Verbindungen am besten aus dem Phosphenylchlorid $PCl^2 - C_6H_5$ und dem Phosphenyloxychlorid $OPCl_2 - C_6H_5$ würden erhalten lassen, suchte ich zunächst diese Verbindungen darzustellen. Das Phosphenylchlorid konnte sich am einfachsten aus Phosphorchlorür und Benzol bilden:

$$PCl_3 + C_6H_6 = PCl_2 \cdots C_6H_5 + HCl.$$

Versuche beide Substanzen im zugeschmolzenem Rohr auf 250° zu erhitzen, ergaben negatives Resultat; es fand gar keine Einwirkung statt. Statt das Rohr einer noch höhern Temperatur auszusetzen, hielt ich es für zweckmässiger der hohen Dampftension wegen, ein dampfförmiges Gemenge von Benzol und Phosphorchlorür durch ein heisses Rohr zu leiten. Das Verfahren hatte den erwünschten Erfolg. Ein böhmisches mit Bimsteinstücken gefülltes Glasrohr, welches einerseits mit einem Kolben, der ein Gemisch von gleichen Volumen Benzol und Phosphorchlorür enthielt, andererseits mit einem Liebig'schen Kühler verbunden war, wurde in einem schräg gestellten Glaser'schen Ofen bis beinahe zur Rothgluth erhitzt und dann die Dämpfe des Benzol- und Phosphorchlorürgemisches hindurch geleitet. Das erhaltene Destillat wurde in den Kolben, welcher mit einem Thermometer versehen war, zurückgegossen, wiederum durch das heisse Rohr destillirt, diesmal aber das höher wie 80° Siedende zurückbehalten und dies Verfahren mit dem Destillat so lange wiederholt, bis etwa 1000 Grm. höher siedende Flüssigkeit erhalten waren. Durch fractionirte Destillation dieses Produktes wurde sehr bald eine constant bei 222° siedende farblose Flüssigkeit (etwa 300 Grm.) erhalten, deren Analyse zu der Formel $PCl_2 \cdots C_6H_5$ führte:

	Berechnet.	Gefunden.
Cl	39.66	39.58
C	40.22	39.85
H	2.79	2.77

Das Phosphenylchlorid ist eine sehr beständige, stark lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit von einem intensiven, zugleich an Phosphorwasserstoff und Salzsäure erinnernden Geruch. Mit Wasser zersetzt es sich lebhaft unter Bildung der entsprechenden Hydroxylverbindung und Abscheidung einer geringen Menge eines rothen, sehr übelriechenden Körpers. Mit Chlor bildet es sofort eine feste gelbliche, mit Brom eine gelbrothe, an der Luft eine feste weisse

krystallinische Masse. Diese Verbindungen sind noch nicht analysirt, sie werden höchstwahrscheinlich eine dem Phosphorsuperchlorid und Phosphoroxychlorid analoge Zusammensetzung $PCl_2 - - C_6H_5 . Cl_2$, $PCl_2 - - C_6H_5 . Br_2$, $PCl_2 - - C_6H_5 . O$ besitzen. Mit Salpetersäure erhält man eine klare Lösung in der sich keine Phosphorsäure nachweisen lässt. Es wird also eine der von A. W. Hofmann beschriebenen Säure $CH_3PO(OH)_2$ analoge Benzolverbindung entstehen.

Wie man sieht, eröffnet das Phosphenylchlorid die Aussicht auf eine neue Reihe interessanter aromatischer Derivate. Ich werde zunächst die beiden Chloratome durch Wasserstoff und durch Sauerstoff zu ersetzen suchen, um so zum Phosphanilin und zu $PO_2C_6H_5$ zu gelangen. Auch gedenke ich die homologen Verbindungen des Toluols und Xylols, welche viele Isomere voraussehen lassen, zu untersuchen oder untersuchen zu lassen. Ebenso werde ich die Einwirkung der Paraffine CH_4, C_2H_6 auf Phosphorchlorür studiren.

Karlsruhe, 8. Mai 1873.

---

174. C. Rammelsberg: Ueber das Verhalten des Ozons zum Wasser.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 12. Mai).

Schönbein sowohl wie Marignac, Andrews u. A. behaupten, Ozon sei unlöslich in Wasser, während Soret, Meissner, Houzeau, das Gegentheil versichern. Die Versuche von Carius[1]) beweisen, dass das bei niederer Temperatur (0.5 bis 5°) electrolytisch entwickelte ozonreiche Sauerstoffgas mit Wasser eine Flüssigkeit bildet, welche die Reactionen des Ozons zeigt, und etwa 1 Volumprocent desselben enthält.

In einem Briefe d. d. Marburg d. 5. April, schreibt mir Hr. Prof. Carius:

„Dass Ozon von Wasser bei niederer Temperatur in nicht unerheblicher Menge absorbirt wird, halte ich für eine durch meine Versuche völlig nachgewiesene Thatsache, denn bei diesen Versuchen ist sicher (neben Sauerstoff) reines Ozon mit reinem Wasser in Berührung gebracht und die Anwesenheit desselben in der Absorptionsflüssigkeit und die Abwesenheit von zu Täuschungen führenden Körpern sicher nachgewiesen durch die Reactionen, welche wir jetzt als entscheidend betrachten."

Auch Engler und Nasse haben sich von der Löslichkeit des Ozons überzeugt.

Die Richtigkeit dieser Thatsachen vollkommen anerkennend, habe

---

[1]) Berichte 1872, S. 520.

ich dennoch geglaubt, dass es von Interesse sei, zu prüfen, ob ozonhaltiger Sauerstoff oder ozonhaltige Luft bei gewöhnlicher Temperatur beim Durchleiten durch Wasser eine Flüssigkeit liefern könne, welche die Reactionen des Ozons zeigt und als Ozonwasser bezeichnet werden kann.

1) Mit Hülfe einer Siemens'schen Röhre und eines Ruhmkorff'schen Apparats wurde reines Sauerstoffgas oder auch Luft ozonisirt und durch Wasser geleitet. Das aus dem Apparat austretende Gas zeigte den Geruch und alle Reaktionen des Ozons in hohem Grade, das Wasser jedoch zeigte keine Reaction.

2) Atmosphärische Luft wurde über Phosphor geleitet, welcher theilweise von Wasser bedeckt war, und trat dann in Wasser. Obgleich auch hier stark ozonisirte Luft aus dem Apparat entwich, reagirte das Wasser doch nur höchst schwach auf Jodkalium und Stärkekleister, gar nicht auf Indigo und Thalliumsalz. Die Anwendung von Sauerstoffgas an Stelle von Luft lieferte dasselbe Resultat, die Entzündung des Phosphors unterbrach jedoch den Versuch sehr bald.

3) Sauerstoffgas wurde durch einen Apparat geleitet, in welchem Baryumsuperoxyd mit Schwefelsäure in Berührung trat. Geruch und Reactionen des austretenden Gases deuteten auf starken Ozongehalt, vorgeschlagenes Wasser jedoch liess einen solchen nicht erkennen.

4) Krystallisirtes übermangansaures Kali wurde in gleicher Weise in Schwefelsäure gebracht. Vorgeschlagenes Wasser gab mit Jodkalium, Indigo, Guajaktinctur die bekannten Reactionen, das Wasser hatte zugleich einen chlorähnlichen Geruch und in der That zeigte Silbersalz die Gegenwart von Chlor an. Die Ursache ist ein Gehalt des Salzes an überchlorsaurem Kali und da es bei der Analyse nur 27.3 pCt. Mangan gab (statt 34.8), so würde dies auf 21.6 $KClO^4$ = 5.5 Chlor deuten.

Als der Versuch mit fast chlorfreiem Salz wiederholt wurde, blieben alle jene Erscheinungen aus, ein Geruch war kaum zu bemerken, und die Reaction auf Jodstärke war so schwach, dass sie offenbar von der Spur Chlor im Salze herrührte.

Hiernach dürften die Angaben von Schönbein und Böttger über die Ozonbildung aus $KMnO^4$ zu berichtigen sein.

Hr Prof. Carius, dem ich diese Resultate mittheilte, erwiderte darauf:

„Ich habe gefunden und angegeben, dass der Nachweis des Ozons nur mit ozonreichen Gasgemengen gelingt und zweifle nicht, dass hierin vorzüglich der Umstand beruht, dass die Absorbirbarkeit des Ozons bisher übersehen wurde. Wie ich dann weiter andeutete, erklärt sich diese Schwierigkeit daraus, dass bei einem ozonarmen Gasgemenge der partiale Druck des Ozongases ein sehr kleiner ist

und in Folge davon die Absorptionsgrösse für die herrschende Temperatur so klein wird, dass der absorbirte Antheil nicht mehr nachweisbar ist. Nur so kann ich mir auch Ihren Befund, an dessen Richtigkeit ich durchaus nicht zweifle, erklären. In wie weit diese Thatsachen meinen Befund über das technisch dargestellte Ozonwasser von Krebs, Kroll und Cp. beeinflussen, kann ich zunächst noch nicht beurtheilen, besonders auch deshalb, weil mir die Darstellung desselben nicht bekannt ist. Ich habe Hrn. Dr. Lender, welcher mir das Ozonwasser übersandte, besonders darauf aufmerksam gemacht, dass es vor allem erforderlich sei, das zu verwendende Ozon frei von anderen Beimengungen (also am besten elektrolytisch oder aus reinem Sauerstoff durch elektrische Entladung dargestellt) anzuwenden, und wurde zu dieser Warnung nochmals veranlasst, als ich in einer Probe des Ozonwassers Spuren Salzsäure fand. Dass aber in den mir zugestellten Proben Ozonwasser reichlich Ozon absorbirt enthalten war, daran habe ich bisher nicht zweifeln zu dürfen geglaubt."

Ich habe Proben von „concentrirtem Ozonwasser" von Krebs, Kroll und Cp. untersucht. Von schwachem Geruch, zeigte dies Wasser die Ozonreaktionen, jedoch nicht sonderlich intensiv, überdies gab das Wasser aller Flaschen mit Silbernitrat einen Niederschlag von Chlorsilber. Der Inhalt einer derselben = 321.9 Grm., lieferte 0.021 Ag Cl, was einem Chlorgehalt von 0.016 in 1000 Th. Wasser entspricht.

Leitet man einen Luftstrom durch Chlorkalklösung und dann durch Wasser, so nimmt dasselbe eine geringe Menge unterchloriger Säuren auf, und zeigt gegen Reagentien genau dasselbe Verhalten, wie das untersuchte Ozonwasser.

Wie ich nachträglich sehe, ist das Ozonwasser kürzlich von Dr. Behrens und Dr. Jacobsen untersucht worden[1]), und wird von Denselben geradezu für eine verdünnte Auflösung von unterchloriger Säure erklärt.

---

175. A. Henninger: Ueber die Hydrate einbasischer Säuren.

Erwiderung an Herrn A. Geuther.

(Eingegangen am 15. Mai.)

Hr. Geuther hat in der vorletzten Nummer dieser Berichte die Priorität für die Theorie der Hydrate der einbasischen Fettsäuren, welche Hr. Grimaux vor kurzem entwickelt hat, reclamirt und be-

[1]) Vierteljahresschrift f. pr. Pharmacie von Wittstein 22, 280 (1873).

klagt sich mit einer gewissen Lebhaftigkeit, dass mir seine Veröffentlichungen über denselben Gegenstand unbekannt geblieben sind.

Es ist in der That wahr, dass Hr. Geuther zuerst das Ameisensäurehydrat und das Essigsäurehydrat durch die Formeln

$$CH\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} \text{ und } C_2H_3\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases}$$

ausgedrückt hat, ich beeile mich es zu erkennen; aber indem er hiermit die Ideen Odling's über Orthoazotate auf die Fettsäurehydrate ausdehnte, hat er zur Stütze seiner Meinung keinerlei Beweis dargebracht, welcher die Ueberzeugung nach sich ziehen könnte. Er hat sich einfach eine Formel aufgestellt, und wenn mir die Arbeit des Hrn. Grimaux einer gewissen Aufmerksamkeit würdig erschien, so liegt der Grund darin, dass der Verfasser, wie er es selbst sagt, sich nicht mit einem gefälligen Formelspiel, welches ja nur eine unnütze Ausdehnung der Atomigkeitstheorie gewesen wäre, begnügt hat. Er hat die Existenz einiger dieser Hydrate und was viel interessanter ist, ihre Beziehungen zur Essigsäure bei anderer Temperatur, d. h. der Diessigsäure evident gemacht. Wenn Hr. Geuther, statt sich mit einem nothwendigerweise unvollständigen Berichte zu begnügen, die Originalabhandlung des Hrn. Grimaux gütiget hätte lesen wollen, so würde er gesehen haben, mit welcher Vorsicht der Verfasser seine theoretischen Betrachtungen auseinandersetzt, und wie er sich bestrebt dieselben durch die Schärfe der Demonstration zu stützen.

Es genügt nicht in der Wissenschaft eine wahrscheinliche Folge der Atomigkeitslehre auszusprechen, man muss sie gleichzeitig mit wichtigen Beweisen umgeben. Nun ist aber der einzige, welchen Hr. Geuther beibringt, das Maximum der Contraction der Gemische von Essigsäure und Wasser, und im Grunde ist dies der Einzige, den er hätte ausschliessen sollen; denn die Maximaldichte der Gemische von Essigsäure und Wasser erhält sich zwischen viel zu weiten Grenzen, wie aus der Tabelle von Oudemans hervorgeht.

Die Formel des sauren Kaliumacetats ist nach Hinzuziehung einer weiteren Hypothese aus der Existenz des Essigsäurehydrats gefolgert und kann keinenfalls als Stütze für letztere herangezogen werden.

Ein letztes Wort.

Es ist auch nicht meine Schuld, wenn Hr. Geuther, der auch gegen Hrn. A. Wright[1]) reclamiren müsste, seine Ideen in einem Lehrbuch der Chemie niedergelegt hat, welches nothwendigerweise nicht allen Chemikern zu Gesicht gelangen kann. Es war mir in der That unbekannt geblieben, jedoch bin ich so glücklich gewesen,

[1]) Journ. of the Chem. Soc. 1873, t. XI, p. 372.

es mir seitdem zu verschaffen, und ich möchte diejenigen, welche sich von der Auffassungsweise des Hrn. Geuther eine Idee machen wollen, sehr ersuchen, einen Blick in das Buch zu werfen[1]).

Paris, 12. Mai 1873.

---

176. H. Hlasiwetz und J. Kachler: Nachschrift zu der Untersuchung über einige neue Derivate der Sulfocarbaminsäure.

(Eingegangen am 17. Mai.)

Bei einer begonnenen Fortsetzung der von uns ausgeführten, auszugsweise in diesen Berichten V, S. 802, zuletzt ausführlich in den Ann. Chem. Pharm. 166, 137 unter obigem Titel veröffentlichten Untersuchung fanden wir, dass in der älteren Literatur diese von uns beschriebenen Verbindungen mit Ausnahme des Anilinderivates bereits verzeichnet sind.

Sie wurden von Zeise entdeckt und 1842 in der skandinavischen Naturforscherversammlung zu Stockholm von ihm vorgetragen. Auszüge daraus stehen in den Annalen 47, 24 und 48, 95.

Unsere Resultate sind, was die Eigenschaften und die empirischen Formeln der Verbindungen angeht, vollkommen gleichlautend mit denen von Zeise, der die erste Verbindung von der wir ausgingen, aus Schwefelkohlenstoff, Ammoniak und absolutem Alkohol erhalten hatte. Damit erklärt sich auch die Rolle des Camphers und anderer in Schwefelkohlenstoff löslicher Körper bei ihrer Bildung, die wohl nur darin besteht, dass diese letzteren die Löslichkeit des entstehenden Ammoniumsalzes vermindern und es deshalb zum Krystallisiren bringen.

Ueber die Constitution dieser Verbindungen halten wir unsere Ansicht aufrecht, und da bei Gmelin IV, 479 mehrere derselben mit einem Fragezeichen angeführt sind, so dürfte unsere Arbeit keine ganz überflüssige Bestätigung der schönen und exakten Versuche Zeise's gewesen sein.

---

[1]) Ich war sehr erstaunt in dem Buche Geuther's für die Essigsäure die Formel

$$\left.\begin{matrix} & O \\ {}^{IV}H & \\ C^{IV} & \\ & C \end{matrix}\right\} \begin{matrix} H_2 \\ OH \end{matrix}$$

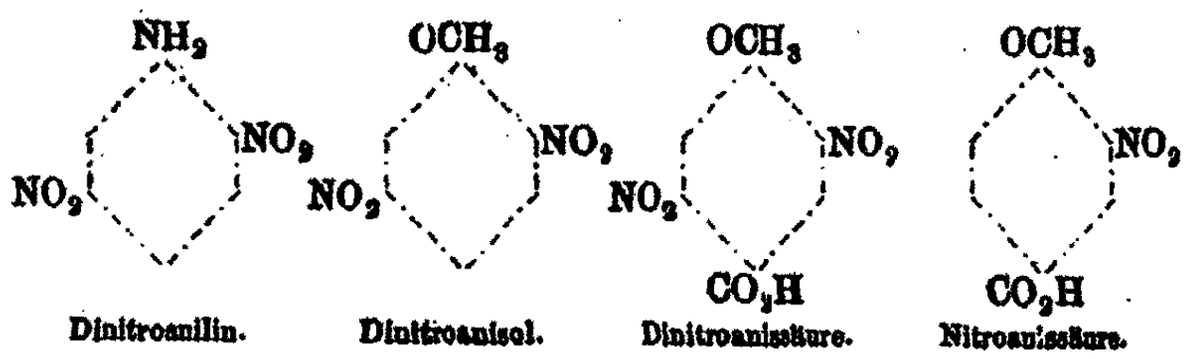
zu finden.

177. H. Salkowski: Bemerkungen zu dem Aufsatz des Hrn. Th. Petersen „Zur Constitution der Benzolkörper."

(Eingegangen am 19. Mai).

In No. 6 und 7 dieses Jahrganges der Berichte (S, 368) erörtert Hr. Th. Petersen in einem längeren Aufsatz die in letzter Zeit so vielfach ventilirte Frage der Stellung der Seitenketten in den Benzolderivaten und gelangt durch eine mir unbegründet erscheinende Annahme für eine Anzahl derselben zu neuen Formeln. Es ist nicht meine Absicht, die Abhandlung des Hrn. Petersen einer genaueren Besprechung zu unterziehen, sondern wesentlich nur den mir darin gemachten Vorwurf der Ungenauigkeit einer Angabe zurückzuweisen.

Ich habe vor einiger Zeit gezeigt (dies. Ber. V, 722 u. 872), dass dem Dinitroanilin, Dinitroanisol, der Dinitroanissäure und Nitroanissäure, welche sämmtlich nur in einer Modification bekannt sind, mit grosser Wahrscheinlichkeit folgende Formeln zukommen:



Dinitroanilin. Dinitroanisol. Dinitroanissäure. Nitroanissäure.

Diese Formeln stützen sich auf folgende Thatsachen und Annahmen:

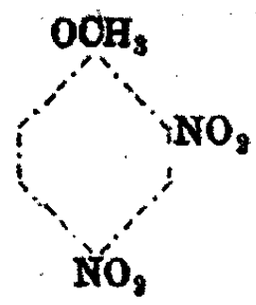
1) Ueberführung des Dinitroanilins in Dinitrobenzol durch Elimination der Gruppe NH_2 (schon von Rudnew ausgeführt) und Annahme der 1.4 Stellung im Dinitrobenzol.

2) Ueberführung des Dinitroanisols in Dinitroanilin durch Behandlung mit Ammoniak und Annahme der 1.4 Stellung im Dinitrobenzol.

3) Ueberführung der Dinitroanissäure in dasselbe Dinitroanisol durch Kochen mit Salpetersäure und Annahme der 1.4 Stellung im Dinitrobenzol und in der Anissäure.

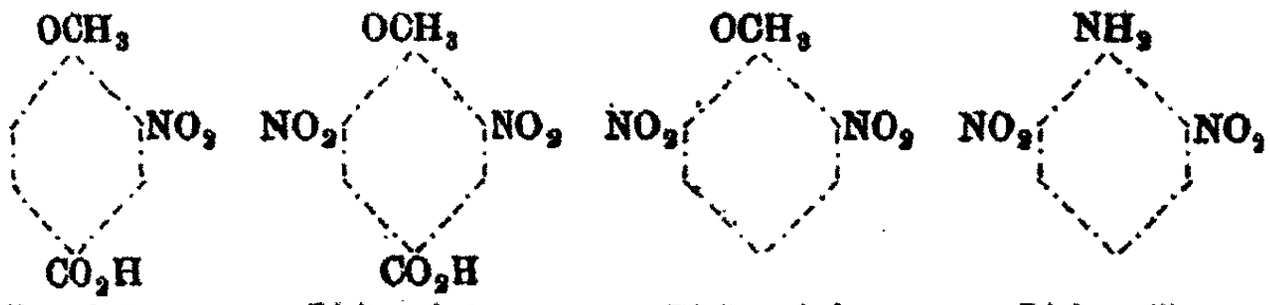
4) Ueberführung der Nitroanissäure in gewöhnliche Nitrobenzoësäure durch Elimination der Gruppe OCH_3 und Annahme der 1.4 Stellung in der Anissäure und der 1.3 Stellung in der gewöhnlichen Nitrobenzoësäure.

Indem Hr. Petersen meine Formel für die Nitroanissäure adoptirt, dagegen dem Dinitrobenzol die Stellung 1.3 zuschreibt, kommt er für das Dinitroanisol auf Grund seiner Bildung durch Behandlung von Nitroanissäure mit Schwefelsäure zu der Formel



nimmt also an, dass bei seiner Bildung aus Nitroanissäure die Gruppe CO_2H durch NO_2 ersetzt wird. Mit dieser Formel ist nun natürlich die Bildung desselben Dinitroanisols aus Dinitroanissäure nicht in Einklang zu bringen, da diese schon 2 Nitrogruppen (und hievon keine der Gruppe OCH_3 gegenüber, da dieser Platz schon von CO_2H eingenommen ist) enthält und nicht wohl anzunehmen ist, dass bei Einwirkung von Salpetersäure auf Dinitroanissäure eine Nitrogruppe eliminirt wird und eine andere an Stelle der CO_2H Gruppe tritt. Hieraus schliesst Hr. Petersen, dass meine Angabe, aus Dinitroanissäure entstehe bei Behandlung mit Salpetersäure dasselbe Dinitroanisol wie aus Nitroanissäure, ungenau sei, und vermuthet, ich habe ein Gemisch von einem isomeren Dinitroanisol von ziemlich niedrigem Schmelzpunkt und von Trinitroanisol unter Händen gehabt.[1])

Es scheint Hrn. Petersen entgangen zu sein, dass sich meine Resultate sehr wohl mit seiner Annahme der 1.3 Stellung im Dinitrobenzol vereinigen lassen, wenn man die von ihm für das vermuthete isomere Dinitroanisol vorgeschlagene Formel für das bekannte Dinitroanisol gelten lässt; man hat dann folgende Formeln (die ich jedoch nicht für richtig halte).



Nitroanissäure. Dinitroanissäure. Dinitroanisol. Dinitroanilin.

---

[1]) Um den mit dem bekannten Dinitroanisol übereinstimmenden Schmelzpunkt (87°) dieses Gemisches zu erklären, macht Hr. Petersen die Annahme, dass der Schmelzpunkt des Dinitroanisols höher als ihn Cahours angiebt (60°) liegen müsse, ungefähr bei 100°. Abgesehen davon, dass durch diese Annahme nichts erklärt wäre, da Gemische bekanntlich meistens niedriger zu schmelzen pflegen als ihre Componenten, so ist auch die betreffs des Dinitroanisols gemachte Annahme unrichtig. Das aus Anissäure nach Cahours Vorschrift (Ann. Chem. Pharm. 69, 230) dargestellte Trinitroanisol hat ungefähr den von Cahours angegebenen Schmelzpunkt, das von mir aus Dinitroanisol dargestellte (diese Ber. V, 874) schmilzt bei 64—65° Beide geben bei Behandlung mit Ammoniak dasselbe Trinitroanilin (Schmelzp. 186—187°). Bei der Darstellung aus Anissäure scheinen gleichzeitig Isomere von theilweise noch niedrigerem Schmelzpunkt zu entstehen. So erhielt ich aus den letzten Mutterlaugen scheinbar quadratische Blättchen von 4°—49° Schmelzpunkt

Da aber Hr. Petersen diese Unterstellung vielleicht nicht acceptirt, so bleibt der gegen mich gerichtete Vorwurf einstweilen bestehen, und ich fühle mich verpflichtet dagegen zu remonstriren. Um ganz sicher zu gehen, habe ich die betreffenden Versuche nochmals wiederholt und genau mit der Wage verfolgt. Von quantitativ bemerkenswerther Ausbeute kann bei derartigen Reactionen, bei denen erhebliche Verluste unvermeidlich sind, natürlich nicht die Rede sein, immerhin zeigen die sogleich anzuführenden Zahlen, dass die Reaction wesentlich und wahrscheinlich ganz glatt so verläuft, wie ich es angegeben habe.

Leider stand mir nur noch eine ganz geringe Menge Dinitroanissäure zur Verfügung. Dieselbe, im Gewicht von 1.347 Grm., wurde eine halbe Stunde lang mit 30 Grm. Salpetersäure von 1.45 spec. Gew. gelinde gekocht, dann in Wasser gegossen. Der ausgewaschene, aus feinen Nadeln bestehende Niederschlag wurde mit einer kalten Lösung von kohlensaurem Natron ausgezogen; das Filtrat gab mit Salzsäure einen Niederschlag im Gewicht von 0.265 Grm., welcher sich nach dem Schmelzpunkt, der Reaction gegen alkoholische Kalilösung und eine Stickstoffbestimmung als unveränderte Dinitroanissäure erwies (ber. 11.57 N., gef. 11.53 pCt.). Der in kohlensaurem Natron unlösliche Theil schmolz bei 84—85° (statt bei 87°, war also nicht absolut rein) und wog 0.531 Grm. Nach Abzug der unveränderten Dinitroanissäure entspricht diese Ausbeute 60 pCt. der theoretischen. Mit Ammoniak gekocht veränderte sich das Dinitroanisol nicht (enthielt also kein Trinitroanisol), einige Stunden damit auf 140° erhitzt gab es 0.426 Grm. (= 88 pCt. der theoretischen Menge) schön krystallisirten Dinitroanilins, welches genau bei 175° schmolz und bei einer Stickstoffbestimmung 23.31 pCt. N. gab (ber. 22.95 pCt.). In alkoholischer Lösung mit salpetriger Säure zersetzt, gab der Rest das bekannte, in feinen farblosen Nadeln krystallisirende, bei 88° schmelzende Dinitrobenzol.

Hiernach muss ich meine Angabe, dass beim Behandeln von Dinitroanissäure mit Salpetersäure dasselbe Dinitroanisol entsteht, wie aus Nitroanissäure, in vollem Umfang aufrecht erhalten.

Was nun die Annahme der 1.3 Stellung im Dinitrobenzol betrifft, so verzichte ich auf eine ausführliche Discussion derselben, fürchte aber, dass Hr. Petersen mit dieser Annahme wenig Anklang finden wird. Hr. Petersen stützt dieselbe theils auf die „Aehnlichkeit" von Dinitrobenzol und Dinitrotoluol (welches nachweislich die Nitrogruppen in der Stellung 1.3 enthält), ohne jedoch anzugeben,

---

und der Zusammensetzung des Trinitroanisols. Ich habe damals diesen Gegenstand, da er mir ferne lag, nicht weiter verfolgt, hoffe aber jetzt dazu Zeit zu finden.

Die Annahme von Petersen ist auch schon deshalb unwahrscheinlich, weil Dinitroanisol durch Salpetersäure allein, auch durch die stärkste, nicht höher nitrirt wird.

worin er dieselbe findet[1]), theils auf die Untersuchungen von Beilstein und Kuhlberg; in der citirten Stelle wenigstens (Ann. Chem. Ph. 155, 15) kann man jedoch nichts finden, was als Grundlage eines Beweises dienen könnte.

Ich glaube, dass, so lange Thatsachen vorliegen, man sich besser an diese als an Hypothesen hält, und für das Dinitrobenzol liegt eine Thatsache in der Ueberführung in Resorcin (dem Petersen ebenfalls die Stellung 1.3 zutheilt) und dem Zusammenhange des letzteren mit Terephtalsäure vor. Es ist mir augenblicklich nicht erinnerlich, ob noch weitere directe Beweise für die Annahme der 1.4 Stellung im Resorcin existiren, allein die Reaction von Irelan und Garrick (Ueberführung von Benzoldisulfosäure in Resorcin einerseits und Terephtalsäure andrerseits) kann nicht bezweifelt werden; sie ist seitdem von anderer Seite bestätigt, und auch ich bin durch dieselben Versuche, die ich, ohne von den Arbeiten von Irelan und Garrick Kenntniss zu haben, im Jahre 1870 anstellte, zu dem gleichen Resultat gekommen war. Eine andere, auch schon von Petersen berührte Frage ist freilich, ob nicht vielleicht eine Umlagerung bei der Destillation des benzoldisulfosauren Kalis mit Cyankalium stattfinden könnte Bekanntlich hat Kekulé neuerdings (diese Ber. VI, 386) eine solche Umlagerung bei der Bildung des Cyanallyls aus Jodallyl nachgewiesen, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass in ähnlichen Umlagerungen der Grund für die von anderen Beobachtungen vielfach abweichenden Resultate zu suchen ist, welche V. v. Richter durch Behandlung von Nitrosubstanzen mit Cyankalium erhielt. Eine neue Ortsbestimmung im Resorcin wäre daher wohl wünschenswerth und ist vielleicht durch Ueberführung in Dibrombenzol vermittelst Bromphosphor zu verwirklichen.

Die Möglichkeit der Annahme von Petersen ist daher nicht ausgeschlossen, vorläufig aber, und so lange keine Thatsachen dagegen sprechen, wird man meines Erachtens besser thun, an der 1.4 Stellung des Dinitrobenzols festzuhalten.

Königsberg i. P., Universitäts-Laboratorium, den 18. Mai 1873.

---

[1]) Die äussere Aehnlichkeit beider Substanzen hört schon bei dem Verhalten gegen die einfachsten Lösungsmittel auf; Dinitrobenzol ist in Alkohol ganz leicht löslich, Dinitrotoluol schwer.

178. Scheibler: Ueber das Vorkommen der Arabinsäure (Gummi) in den Zuckerrüben und über den Arabinzucker (Gummizucker.)

(Vorgetragen vom Verfasser am 12. Mai.)

Vor 5 Jahren machte ich (diese Berichte Bd. I. S. 58 und 108) auf einen Bestandtheil des Zellgewebes der Zuckerrüben aufmerksam, der unter Umständen in den Saft derselben mit übergeht und alsdann die Rolle eines sog. Nichtzuckerstoffs ausübend die Qualität des Saftes ganz aussergewöhnlich verschlechtert und die Verarbeitung desselben so erschwert, wie dies von keinem andern Körper aus der Gruppe der Nichtzuckerstoffe geschieht. Dieser Körper, der aus letztem Grunde nach meinem Dafürhalten von eminentem Interesse für den Zuckerfabrikanten erscheinen muss, ist eine Säure und wurde zuerst von Fremy [1]) dargestellt, der sie anfangs als Cellulosesäure (*Acide cellulique*), dann aber später als Metapectinsäure bezeichnete, weil er sie mit der gleichnamigen aus Pectin dargestellten Säure für identisch hielt. Ich habe bisher die von Fremy gegebene Bezeichnung „Metapectinsäure" für diese Säure beibehalten, obgleich ich schon auf Grund meiner ersten Studien über dieselbe nicht zweifeln konnte, dass sie kein Derivat eines Körpers der Pectingruppe sei und daher einen andern Namen erhalten müsse, was ich damals (diese Berichte Bd. I. S. 108) in einer Note bereits andeutete. Die definitive Benennung dieser Säure musste aber ausgesetzt bleiben, bis die Natur derselben völlig klar gelegt war.

Die genaue Untersuchung dieses Körpers war nicht ohne Schwierigkeiten. Die eine bestand darin, dass es mir nicht immer gelang, denselben in genügender Menge aus den Rüben zu gewinnen; die Rüben der Campagne 1868/69 lieferten sogar fast keine Ausbeute, die letzte Campagne 1872/73 dagegen eine so ausserordentlich lohnende, dass es mir in letzter Zeit an Material nicht mehr fehlte. Die andere Schwierigkeit zeigte sich darin, dass ich trotz aller Mühe und zahlreichster Versuche nicht im Stande war, diese Säure völlig rein, namentlich aschenfrei darzustellen. Ungeachtet aller Schwierigkeiten ist es mir doch gelungen, die wirkliche Natur dieser bisher Metapectinsäure genannten Säure unzweifelhaft festzustellen, worüber ich hiermit berichten werde.

Die zahlreichen und zu verschiedenen Zeiten mit Material aus Rüben verschiedener Jahrgänge ausgeführten Analysen lieferten mir nach Abzug und unter Berücksichtigung der Asche der Substanz folgende Zahlen:

---

[1]) Compt. rend. XLVIII, 202 und XLIX, 561; auch Chem. Centralblatt 1860, S. 4.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel.
C =	41.7	41.9	41.6	41.8	41.8	42.0	41.8 pCt.
H =	6.6	6.5	6.7	6.7	6.5	6.6	6.6 -
O =	51.7	51.6	51.7	51.5	51.7	51.4	51.6 -

I. u. II. Aus Rüben des Jahres 1867 (linksdrehend).
III. - - - - 1868 desgl.
IV. u. V. - - - - 1872 desgl.
VI. - - - - 1872 (rechtsdrehend).

Die Verbrennungen geschahen mit chromsaurem Blei.

Diese Zahlen passen genügend gut zu der Formel

$$C_{12} H_{22} O_{11}$$

welche verlangt

C = 42.11 pCt.
H = 6.43 -
O = 51.46 -

Diese Formel ist aber die des Gummis oder der Arabinsäure (aus Gummi arabicum), und es stimmten, wovon ich mich bald überzeugte, auch fast alle Eigenschaften, die ich in meiner früheren Arbeit für die Metapectinsäure nachgewiesen hatte, mit den vorliegenden Angaben über die Eigenschaften des Gummis überein, wie folgende Gegenüberstellung einiger dieser Eigenschaften zeigt:

Metapectinsäure. (Scheibler, diese Berichte I. 59.)	Arabinsäure. (Gmelin's Lehrbuch Bd. VII, S. 641 ff.)
„Die Metapectinsäure ist eine farblose stark sauer reagirende Flüssigkeit, welche die kohlensauren Salze zersetzt." — „Sie besitzt keinen sauren, sondern nur einen faden Geschmack, wie der einer Gummilösung ist; sie krystallisirt nicht, zeigt bei stärkerer Concentration eine klebrige, schleimige Beschaffenheit und trocknet schliesslich zu einer farblosen zersprungenen Masse ein."	„Im feuchten Zustande milchweisse amorphe Masse, die beim Trocknen glasig durchsichtig wird. Röthet Lacmus. (Neubauer)". „Sie zerlegt die kohlensauren Alkalien und treibt die Kohlensäure aus ihnen aus. (Neubauer S. 646)."
„Die Metapectinsäure dreht die Polarisationsebene des Lichtes stark links etc." — Das Drehungsvermögen geht bei Einwirkung starker Mineralsäuren in Rechtsdrehung über"..., „wobei ein in Prismen krystallisirender, stark rechtsdrehender Zucker entsteht, der nicht mit Traubenzucker identisch und nicht gährungsfähig ist."	„Arabisches Gummi besitzt Rotationsvermögen nach links (Biot und Persoz S. 641)." — „Die Lösung des arabischen Gummi's verliert beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure ihr Rotationsvermögen nach links, welches rasch nach rechts übergeht... und enthält dann gährungsfähigen Zucker (Biot und Persoz S. 643)."

Auch die übrigen Eigenschaften beider Körper, so die Fällbarkeit der Säuren im unreinen Zustande und ihre Nichtfällbarkeit im reinen Zustande durch Weingeist, ihr Verhalten gegen Bleisalze, das Frosch-

laichartige Aufquellen der reinen getrockneten Säuren in Wasser etc. stimmen völlig überein. Auch die so charakteristische Eigenthümlichkeit der Metapectinsäure, die ich früher (I. 61) betonte: Niederschläge oder fein vertheilte Körper, z. B. den in ihrer Lösung gefällten schwefelsauren Baryt oder gefälltes Schwefelblei in Suspension zu erhalten und mit durch die Filter laufen zu lassen und trübe oder opalisirende Filtrate zu geben, findet sich genau so als eine Eigenschaft der Lösung des arabischen Gummis. — Auf den Widerspruch bezüglich der Gährungsfähigkeiten der beiden aus diesen Säuren entstehenden Zucker komme ich weiter unten zurück.

Trotz dieser Uebereinstimmung glaubte ich doch wegen der zahlreichen Isomerieen, welche bei Kohlehydraten von der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$ möglich sind und zum Theil bereits existiren, den vorerwähnten Eigenschaften wenig Gewicht beilegen zu dürfen: ich musste vielmehr bestrebt sein den Nachweis der wirklichen Identität zwischen meiner früheren Metapectinsäure und der Arabinsäure noch in anderer Weise zu führen. Diesen Nachweis habe ich nun dadurch geliefert, dass ich die aus den beiden Säuren durch Spaltung entstehenden Zucker, welche schön krystallisiren und alle für ein genaues Vergleichsstudium erforderlichen Qualitäten besitzen, in ihren Eigenschaften verglich. Ich fand nun, in Uebereinstimmung mit meinen früheren Angaben über den Pectinzucker oder Pectinose (Bd. I, S. 108), dass der Zucker aus Arabinsäure wie jener in wasserfreien Prismen von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ krystallisirt und alle übrigen daselbst angegebenen Eigenschaften mit demselben gemein hat. Die optische Drehkraft fand ich zwar um ein Geringes höher, $[\alpha] = +121$, (nach dem Stehen oder Erwärmen $= +116$), statt wie früher $+118$; es kann uns dies aber nicht verwundern, da die Drehung, wie beim Traubenzucker, je nach der Beobachtungstemperatur sehr schwankt. Auch die übrigen, früher (I, S. 109) für den Arabinzucker (Pectinzucker) aus Rübengummi angegebenen Eigenschaften fand ich bei der Arabinose aus Gummi arabicum wieder; so den Schmelzpunkt, seine Einwirkung auf Kupferlösung, seine Unfähigkeit zu gähren etc.

Bei der Verbrennung lieferte die Arabinose folgende Zahlen[1]):

	I.	II.	III.	IV.	V.	a Mittel.
C =	39.94	39.88	40.03	39.87	40.07	39.96
H =	6.86	6.72	6.84	6.91	6.78	6.82
O =	53.20	53.40	53.13	53.22	53.15	53.22

I. II. und III. aus Rübengummi
IV. und V. aus Gummi arabic.

[1]) Man vergl. auch die früheren Analysen Bd. I, S. 110.

Diese Zahlen entsprechen genau der Formel

$$C_6 H_{12} O_6$$

welche verlangt

C = 40.00 pCt.
H = 6.67 -
O = 53.33 -

Von noch grösserer Beweiskraft für die absolute Identität der beiden in Rede stehenden Zucker ist schliesslich die Thatsache, dass die Krystallformen derselben völlig gleich sind resp. nur ganz unwesentliche Differenzen zeigen.[1]) Mein Freund Herr Dr. P. Groth, jetzt Professor der Mineralogie an der Universität zu Strassburg, hatte wiederholt die Güte, in Gemeinschaft mit Herrn Dr. C. Hintze die beiden Zucker zu verschiedenen Zeiten und aus verschiedener Darstellung krystallographisch zu bestimmen. Derselbe machte mir über die Messungen folgende Mittheilungen:

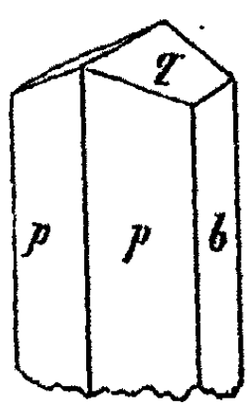
I. Pectinzucker aus Rübengummi.

Krystallsystem: rhombisch.

Axenverhältniss (Brachydiagonale : Makrodiagonale : Vertikalaxe)

$$a : b : c = 0{,}6783 : 1 : 0{,}4436.$$

Fig. 6.



Die Krystalle (siehe Figur 6) sind kleine prismatische Nadeln, gebildet von $p = \infty P$, $b = \infty \breve{P} \infty$, zu denen noch zuweilen $p' = \infty \bar{P} 2$ und ein nicht näher zu bestimmendes $\infty \breve{P} n$ (mit sehr grossem n) hinzutreten, durch deren Alterniren mit den Flächen von p diese vertikal gestreift sind. Aus diesem Grunde, sowie wegen der Kleinheit der Krystalle sind Messungen nur approximative. Die Enden werden zugeschärft durch $q = \bar{P} \infty$, zu welchem selten noch $q' = \frac{4}{3} \breve{P} \infty$ hinzukommt.

Die Kantenwinkel betragen:

	berechnet	beobachtet	
p : p vorn	=	*111° 44′	Mittel
p : b	= 124° 8′	124° 12′	Mittel
p : p′	= 164° 36′	165° 26′	approx.
p′ : p′	= 142° 32′	141°	approx.
q : q oben	=	*127° 20′	Mittel
q : b	= 116° 20′	116° 20′	Mittel

Die mit * bezeichneten Werthe wurden der Berechnung zu Grunde gelegt.

---

[1]) Als einzigen Unterschied der beiden Zucker finde ich nur, dass der aus dem Gummi der Rüben gewonnene etwas leichter, rascher und in grösseren Krystallen aus der concentrirten wässerigen Lösung anschiesst, als der aus Gummi arabicum dargestellte; es hat dies unzweifelhaft seinen Grund in geringen Unreinigkeiten, welche dem einen oder andern Zucker hartnäckig anhaften, und wodurch, wie bekannt, die Krystallform und die Art des Krystallisirens oftmals beeinflusst wird.

Auch die optische Untersuchung, welche sich indess nur auf die Beobachtung der Hauptauslöschungen erstrecken konnte, bewies, dass das Krystallsystem rhombisch sei.

II. Gummizucker aus Gummi arabicum.

Die Messungen dieses Zuckers zeigten bei der Untersuchung verschiedener Krystallisationen stets mit Bestimmtheit, dass die Krystallformen desselben mit denen des Pectinzuckers vollkommen identisch waren. Beide unterschieden sich nur in der Ausbildung der Krystalle insofern, als das beim Pectinzucker gewöhnlich vorherrschende Prisma p nicht auftrat, sondern nur $p' = \infty \bar{P}2$, dessen Werth an den besten Krystallen zu 142° 27′ gefunden wurde, also ganz genau übereinstimmend mit dem für Pectinzucker berechneten Werthe. Die Enden der Krystalle waren gebildet von demselben $q = P\infty$, wie bei I.; meist war eine Fläche grösser ausgebildet, so dass die Krystalle ein monokliues Ansehen hatten. Die Messung ergab $q : q = 127.° 24'$, also ebenfalls vom Pectinzucker weniger abweichend, als die Beobachtungsfehler bei so kleinen Krystallen betragen. Andere Flächen wurden nicht beobachtet.

Als Gesammtresultat aller vorstehend angeführten Thatsachen ergiebt sich, dass im Zellgewebe der Rüben, resp. im Safte derselben ein Gummi vorkommt, welches in allen Beziehungen mit dem Gummi arabicum, oder vielmehr mit der darin enthaltenen Arabinsäure identisch ist. Wir wissen von dem Pflanzengummi, dass es im Pflanzenreiche eine ausserordentliche, vielleicht ganz allgemeine Verbreitung hat, und daher findet man dasselbe auch schon längst als einen der Bestandtheile des Rübensaftes (auch wohl als Pflanzenleim bezeichnet) mit aufgeführt, ohne dass jedoch meines Wissens der exacte Beweis für das Vorhandensein desselben geliefert, oder die wirkliche Natur dieses Gummis festgestellt worden wäre.

Die für diesen Bestandtheil der Runkelrüben [1]) früher von Fremy gegebene Bezeichnung Metapectinsäure wird nunmehr durch die Namen „Gummi", „Rübengummi", „Arabin" oder „Arabinsäure [2]) zu ersetzen sein und ebenso werde ich den daraus abspaltbaren wohl characterisirten Zucker in der Folge nicht mehr Pectinzucker oder Pectinose, sondern Gummizucker" oder „Arabinose" nennen.

Die Arabinsäure kommt unter normalen Verhältnissen in dem Marke reifer und gesunder Rüben höchst wahrscheinlich vollständig oder wenigstens zum grösseren Theile in unlöslicher Form, d. h. in der Modification der „Metaarabinsäure" (Fremy, Neubauer) vor, in welcher Form sie sich auch im Kirschgummi (Cerasin) findet.

---

[1]) Ich fand denselben, wie kaum anders erwartet werden konnte, ebenfalls in den Futterrüben, jedoch nicht in etwa bemerkenswerth grösserer Menge, wie ich vermuthet hatte.

[2]) Es empfiehlt sich, die naheliegende Benennung „Gummisäure" zu vermeiden, da dieser Name leider schon von Reichardt einer anderen Säure gegeben ist, welche durch Oxydation des Zuckers entsteht.

In dieser Form quillt sie in reinem Wasser nur zu einer gallertartigen Masse auf, welche das Ansehen des Froschlaichs hat, und die man in den Zuckerfabriken bei den Saftgewinnungsstationen sehr häufig zu beobachten Gelegenheit findet. Unter anderen Verhältnissen aber, so in den alterirten Rüben, den Rüben erhitzter Mieten, sowie in Rüben gewisser Jahrgänge (Campagne 18$\frac{72}{73}$) findet sich die Arabinsäure in der unmittelbar löslichen Form, zum grössten Nachtheil der Qualität der zu gewinnenden Säfte. Aber auch in der aufquellenden unlöslichen Form der Metaarabinsäure verflüssigt sie sich sogleich bei der Einwirkung alkalisch reagirender Flüssigkeiten, um dann in diese einzutreten.

Bezüglich der optischen Drehkraft der Arabinsäure walten eigenthümliche Beziehungen ob, und habe ich meine früheren Mittheilungen hierüber (Bd. I, S. 59) zu erweitern. Ich theilte früher mit, dass die Arabinsäure (Metapectinsäure) ein Drehungsvermögen nach links besitze und zwar von solcher Stärke, dass 1 Theil derselben die Rechtsdrehung von ca. 1$\frac{1}{3}$ Theilen Rohrzucker neutralisire, wonach also $[\alpha]$ ungefähr $= -98{,}5$ sein würde. In gleicher Weise findet sich für das arabische Gummi eine Linksdrehung, jedoch nur von $[\alpha] = -36$ nach Béchamp (Gmelin's Handbuch VII, S. 641) verzeichnet. Die erste Probe Gummi arabicum, welche ich zum Zwecke von Vergleichsversuchen in einer guten Droguenhandlung kaufte, zeigte aber statt dessen eine nicht geringe Rechtsdrehung. Da nun die Gummisorten des Handels meist eine gemischte Waare darstellen, so musste ich natürlich bemüht sein, mir unverfälschte Sorten zu verschaffen, um diesen Widerspruch aufzuklären. Solche erhielt ich endlich durch die Güte des Hrn. Fr. Witte, Apotheker in Rostock, der, mit directen Bezugsquellen in Verbindung stehend, eine gewisse Garantie für unvermischte Waare bieten konnte. Hr. Witte sandte mir unterm 3. October 1871 die nachbenannten fünf verschiedenen Sorten, die zunächst auf ihr Rotationsvermögen untersucht wurden. Es fanden sich darunter 3 links- und 2 rechtsdrehende, wonach also in der That, was bis jetzt unbekannt gewesen zu sein scheint, Gummisorten mit entgegengesetztem Rotationsvermögen existiren.

Die Resultate der Untersuchung dieser Gummisorten sind in der nachstehenden Tabelle enthalten; ich ermittelte dieselben unter freundlicher Mitwirkung eines geübten Schülers meines Laboratoriums, des Herrn Lorenz Bodenbender, dem ich dafür hier meinen Dank ausspreche.

Von Herrn Witte erhielt ich die Gummisorten unter folgenden Bezeichnungen:

No. I. *Gummi arabicum Levantine nat.*
„ II. „ „ „ *elect.*
„ III. „ „ *Sennary elect.*
„ IV. „ „ *Sennary in granis.*
„ V. „ *Senegal de Fleuve.*

Die in der Tabelle unter No. VI verzeichneten Resultate betreffen reine Arabinsäure, welche nach der von Neubauer angewandten Methode: wiederholtes Fällen der mit Salzsäure angesäuerten Gummilösung durch Alkohol und Auswaschen etc., aus einem käuflichen rechtsdrehenden Gummi erhalten worden war.

No.	Gehalt an Asche Proc.	Vor der Inversion Drehung		Nach der Inversion Drehung		Gehalt an Zucker Proc.	Dem Zucker entsprech. Gummi Proc.
		Grad Ventzke	$[a] =$	Grad Ventzke	$[a] =$		
I.	3.50	— 39.59	— 29.2	+ 62.52	+ 46.1	60.0	57.0
II.	3.50	— 40.63	— 30.0	+ 50.01	+ 36.9	53.4	50.7
III.	2.79	+ 50.53	+ 37.3	+ 73.98	+ 54.6	48.3	45.9
IV.	3.24	+ 62.52	+ 46.1	+100.00	+ 73.6	50.9	48.4
V.	4.44	— 39.07	— 28.8	+ 52.10	+ 38.5	61.1	58.1
VI.	0.34	+ 57.43	+ 42.4	+113.17	+ 83.5	79.1	75.2

Die Lösungen der Gummisorten wurden sowohl im unveränderten, als auch im invertirten Zustande untersucht und finden sich verzeichnet in:

Spalte 2 der Aschengehalt der Gummiproben,
- 3 die Drehung derselben vor der Inversion in einer 200 Mm. langen Röhre berechnet für die Ventzke'sche Normalmenge von 26.848 Grm. Substanz in 100 C.-C.
- 4 die daraus sich berechnende specifische Drehkraft,
- 5 die Graddrehung nach Ventzke nach der Inversion,
- 6 die derselben entsprechende specifische Rotation,
- 7 die bei der Inversion gebildete Menge Zucker, $C_6 H_{12} O_6$ nach Procenten der Substanz, und
- 8 die Gummimenge $C_{12} H_{22} O_{11}$ nach Proc., woraus dieser Zucker entstanden ist.

Für die Polarisationen wurden je 5 Gramm zu 100 C.-C. Flüssigkeit gelöst und die erhaltene Drehung auf 26,048 Grm. berechnet Die Inversion geschah mit verdünnter Schwefelsäure und die Bestimmung des gebildeten Zuckers nach der von mir (Zeitschr. für Rübenzucker-Industrie Bd. XIX S. 822) angegebenen Methode der Wägung des Kupferoxyduls als Kupferoxyd, unter der Annahme, dass 10 Moleküle Kupferoxyd der Fehling'schen Lösung durch 1 Mol. Zucker zerlegt werden [1])

[1]) Für den reinen Arabinzucker habe ich zwar früher ein etwas stärkeres Reductionsvermögen gefunden, aber das gewöhnliche von 10 zu 1 beibehalten, weil in den obigen Zuckerlösungen auch noch ein unkrystallisirbarer Zucker enthalten war.

Diese Resultate zeigen, dass es nicht allein hinsichtlich der Rotation verschiedene Gummiarten giebt, sondern sie beweisen auch, dass dieselben keine homogenen, chemisch-gleichartigen Substanzen sein können, sondern Gemische aus verschiedenen, nur ähnlichen, bald rechts- bald linksdrehenden Körpern sein müssen, worüber weitere, eingehendere Untersuchungen noch näheren Aufschluss zu geben haben. Nichtsdestoweniger kann man aber doch mit Bestimmtheit den Schluss ziehen, dass der quantitativ vorwiegende Bestandtheil derselben mit dem Hauptbestandtheil des Rübengummi's identisch ist, wie der aus beiden darstellbare Arabinzucker beweist. Neben dem Arabinzucker bildet sich übrigens, sowohl aus dem Rübengummi als aus dem arabischen Gummi, stets noch eine nicht unwesentliche Menge eines anderen syrupösen, nicht krystallisirenden Zuckers von geringerem Rotationsvermögen, ein Zucker, der wahrscheinlich gährungsfähig ist, und wodurch der früher (oben S. 613) erwähnte Widerspruch mit Biot und Persoz's Angaben seine Erklärung finden würde, was ich demnächst zu entscheiden hoffe. Das Rübengummi lieferte mir stets weit mehr krystallisirbaren Arabinzucker und weniger syrupösen Zucker als die Gummiarten; letztere lieferten sogar oft nur so geringe Mengen Arabinose, dass das Auskrystallisiren derselben aus dem vorhandenen flüssigen Zuckersyrup erst nach längerer Zeit und meist erst dann erfolgte, wenn man die Krystallisation durch hineingeworfene Arabinzuckerkrystalle anregte. Wie bemerkt, ist die Linksdrehung des Rübengummi's auch stets viel grösser, als die Drehungen, welche ich für die linksdrehenden Gummisorten fand; und es scheint daraus hervorzugehen, dass die Gummisorten wechselnde Gemische aus wenigstens zwei Körpern sind, so zwar, dass das Rübengummi ein Gemisch ist, bestehend aus einem Arabinose liefernden Hauptbestandtheil, der stark links dreht, und einem Nebenbestandtheil, der rechtsdrehend ist und einen flüssigen Zucker giebt, während bei dem Gummi arabicum das Mengenverhältniss sich mehr oder weniger umgekehrt gestaltet, d. h. der links drehende, Arabinose liefernde Antheil in geringerer Menge vorhanden ist und der rechts drehende vorwaltet.

Während der letzten Campagne, in der ich zahlreiche Rüben aus den verschiedensten Gegenden auf Gummi verarbeitete, sind mir übrigens einige Fälle vorgekommen, dass die erhaltene Arabinsäure nicht links, sondern rechts drehte, und wenn ich diesen vereinzelten Fällen auch keine besondere Beweiskraft zuschreibe, so scheint doch die Analogie mit dem arabischen Gummi dadurch noch grösser zu werden, und erhalten die eben gemachten Bemerkungen eine weitere Begründung. Die Rechtsdrehung war in diesen Fällen aber stets nur eine geringe und nicht etwa durch anhaftenden Rohrzucker bedingt, wie ich wohl kaum zu betonen brauche.

Dieser Umstand, dass sich in einigen Rüben rechtsdrehendes, in

anderen linksdrehendes Gummi findet, brachte mich auf die Vermuthung, dass die optische Natur des Rübengummi's vielleicht in Beziehung stehen könne zu dem physikalischen Bau und Habitus des Rübenkörpers. Man bemerkt — worauf Schacht zuerst aufmerksam machte (m. s. Otto, landwirthschaftliche Gewerbe Band II., S. 132, Note) — an den Rüben zwei einander gegenüberliegende rinnenförmige Vertiefungen, welche bald senkrecht, bald nach rechts oder links gewunden verlaufen und von denen die Seitenwurzeln entspringen. Es erschien mir nun nicht unmöglich, dass die Rotationsrichtung des Rübengummi's eine verschiedene hätte sein können, je nachdem die eben erwähnten rinnenförmigen Vertiefungen rechts oder links gewunden verliefen, ebenso wie die Drehungsrichtung beim Quarz abhängig ist von den hemiëdrischen (tetartoëdrischen) Flächen, welche die Krystalle desselben zeigen, oder wie die beiden optisch unterschiedenen Modificationen der Weinsäure in den Krystallen ihrer Salze nicht congruente Hemiëdrie zeigen. Ich habe diese Vermuthung aber nicht bestätigt gefunden.[1])

Während der beiden letzten Campagnen habe ich das Rübengummi nach einer etwas andern Methode dargestellt, als nach der früher angegebenen. Ich verfahre jetzt wie folgt:

Frischer, ohne Wasserzusatz erzielter Rübenbrei (Reibsel von einer Handreibe oder von der Fabrikreibe) wird mittelst einer scharfen Spindelpresse möglichst vom Saft befreit, worauf man die rückständigen Presslingskuchen in Alkohol von 86 bis 90 Procent Tralles in zerbröckeltem Zustande einträgt und damit einige Stunden kalt in Berührung lässt. Man presst darauf die alkoholische Lösung ab und wiederholt diese Behandlung mit Alkohol noch einmal in gleicher Weise. Der Alkohol nimmt hierbei den Zucker, sowie die meisten übrigen Nichtzuckerstoffe fast ebenso gut und vollständig weg, als es durch Maceration mit Wasser geschehen würde, nur mit dem Unterschied, dass das Metaarabin des Zellgewebes darin nicht aufquillt und löslich werden kann. Nachdem auch der zweite Alkoholaufguss abgepresst ist, bringt man die Presslinge in kochendes Wasser, erhitzt einige Zeit unter Umrühren, um den Alkohol zu verflüchtigen und das Metaarabin aufzuquellen, setzt dann reine Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaction zu und erwärmt damit auf dem Wasserbade. Darauf presst man die erhaltene Lösung von arabinsaurem Kalk ab und behandelt sie mit Kohlensäure, um den überschüssig vorhandenen Aetzkalk zu fällen. Das Filtrat hiervon verdampft man im Wasserbade auf ein

---

[1]) Ich führe dieselbe auch hier nur an, um darauf aufmerksam zu machen, dass das bald rechts, bald links Gewundensein der Rüben nichtsdestoweniger doch mit den optischen Eigenschaften anderer Bestandtheile des Rübenkörpers in Zusammenhang stehen dürfte, was nachzuweisen der Zukunft überlassen bleibt.

kleineres Volum, filtrirt nochmals, um die Ausscheidungen zu entfernen[1]), versetzt das Filtrat mit Essigsäure[2]) bis zur stark sauren Reaction und fällt mit starkem Alkohol in grossem Ueberschuss. Es fällt hierbei unreines Rübengummi als klebrige fadenziehende Masse heraus. Nach einigem Stehen giesst man die saure Alkohollösung ab, löst das Gummi in wenig Wasser, filtrirt wenn nöthig und fällt die Lösung abermals durch Alkohol, welche Operation man einige Male wiederholt. Bei diesem wiederholten Ausfällen schlägt sich die Arabinsäure dann nicht mehr als fadenziehendes Gerinsel, sondern in Flocken nieder; aber, wie oft man dasselbe auch wiederholen mag, es gelingt nicht, eine völlig aschenfreie Substanz zu erhalten. Etwas reiner erhält man sie zwar, wenn man die so gereinigte Säure nochmals mit Kalkmilch in das Kalksalz verwandelt, dasselbe mit Alkohol niederschlägt, die Lösung desselben mit Salzsäure sauer macht und wie vorhin verfährt; aber auch hierdurch entfernt man nicht alle Aschen-Bestandtheile. Am aschenfreiesten und reinsten erhielt ich die Säure, wenn ich die vorläufig möglichst gereinigte nochmals in wenig Wasser löste und nun in einem verschliessbaren, schmalen, hohen Cylinder mit nur so viel Alkohol versetzte, dass ein kleinerer Theil der Säure sich ausschied, der grössere Theil aber gelöst blieb. Nach mehreren Wochen hatte sich dann ein unreiner Bodensatz, der die meisten Aschensalze enthielt, fest abgelagert, und die überstehende abgeheberte Lösung gab nun beim völligen Ausfällen mit Alkohol eine wesentlich reinere Arabinsäure.

Ich habe nun schliesslich noch eines Gummi's Erwähnung zu thun, welches unter dem Einflusse einer besonderen Gährung aus dem Rübensaft auf Kosten des Zuckers entsteht. Dasselbe ist nicht identisch mit dem vorhin besprochenen, und ich unterscheide es daher von diesem durch die Benennung: „Gährungsgummi", während ich das erstere als „normales Rübengummi" bezeichnen möchte.

Ueberlässt man Rübensaft sich selbst, so wird er nach einiger Zeit schleimig und fadenziehend, bei weiterem Stehen verflüssigt er sich wieder, und es tritt nun eine ausgesprochene, je nach der Temperatur mehr oder weniger rasch verlaufende Gährung ein, welche man als die „schleimige", „Milchsäure-" oder „Mannitgährung" bezeichnet und bei welcher sich Kohlensäure und Wasserstoffgas entwickeln. Ich fand bei Versuchen während des letzten Winters in dem bei dieser Gährung zu Anfang sich entwickelnden Gasgemische 14 bis 15 Volumprocente Wasserstoffgas. Das späterhin sich entwickelnde Gas ist stets ärmer an Wasserstoff, und ganz zuletzt besteht

[1]) Diese Filtration soll man nicht unterlassen.

[2]) Neubauer nimmt Salzsäure; ich ziehe die Essigsäure vor, weil dieselbe in der Kälte nicht invertirend wirkt und die meisten essigsauren Salze in Alkohol löslich sind.

es nur aus Kohlensäure. Hat die Gährung nach einigen Stunden ihr Ende erreicht, so klärt sich die Flüssigkeit, und man findet dann in derselben ein Gummi, welches durch Alkohol daraus gefällt werden kann, Mannit, sowie einen anderen flüssigen Zucker, Milchsäure etc., die im Alkohol gelöst bleiben. Der Mannit kann leicht durch Verdampfen der Lösung in Krystallen erhalten werden. Das Gährungsgummi besitzt die Zusammensetzung des arabischen Gummi's (Kircher, Liebig's Annalen Bd. 31, S. 337) Das bei der Milchsäure-Darstellung entstehende Gummi dreht nach Brüning (Liebig's Annalen Bd. 104, S. 197) die Polarisationsebene rechts, was ich für das aus Rübensaft gewonnene ebenfalls bestätigen kann. Es unterscheidet sich übrigens ferner vom Arabin auch noch dadurch, dass es mit Fehling'scher Lösung einen blauen flockigen Niederschlag giebt und bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure einen die Fehling'sche Lösung zwar reducirenden Zucker liefert, der aber keine Arabinose auskrystallisiren lässt, sondern syrupförmig bleibt. — Ich beabsichtige, in nächster Zeit weitere Mittheilungen über das für die Zuckertechniker nicht minder wichtige Gährungsgummi zu machen und erinnere für jetzt nur daran, dass es zweifelsohne häufig genug während der Fabrikation bei vernachlässigtem Betriebe auftritt und manchen Rohzuckern anhaftet; letztere erkennt man daran, dass ihre wässrigen Auflösungen mit Fehling'scher Kupferlösung einen blauen flockigen Niederschlag geben.

Correspondenzen.

179. A. Henninger, aus Paris 12. Mai 1873.

Academie, Sitzung vom 28. April.

Hr. Berthelot theilt der Academie eine Reihe von Bestimmungen mit über die Auflösungswärme des trockenen Kali- und Natronhydrats durch Wasser und über die Wärmetönungen, welche beim Verdünnen concentrirter Alkalilösungen mit Wasser stattfinden.

KHO (56,1 Gr.) entwickelt beim Auflösen in 260 H_2O + 12,46 Cal.; käufliches reines Kali, welches KHO + 0,88 H_2O enthielt, ergab nur + 4,60 Cal.; endlich das reine krystallisirte Hydrat KHO + 2H_2O erzeugt eine Wärmetönung von — 0,03 Cal.

Die Verbindung von KHO mit den ersten 0,88 H_2O entwickelt daher bedeutend mehr Wärme (7,86 Cal.) als die Vereinigung von KHO + 0,88 H_2O mit weiteren 1.12 H_2O zu krystallisirtem Hydrat (4,63 Cal.). Hr. Berthelot schliesst daraus, dass zwischen KHO und KHO + 2H_2O wenigstens ein, noch unbekanntes Hydrat existirt.

Die Wärmetönungen beim Verdünnen der Kalilösungen $KHO + n H_2O$ können durch folgende Formel wiedergegeben werden: $A = \frac{23}{n^2}$. Dieselbe ergiebt richtige Werthe bis zu $n = 11$; darüber muss das Glied $-\frac{23}{10n}$ hinzugefügt werden. Für Werthe von n, die die 32 überschreiten, reducirt sich die Formel auf dies letztere Glied und man ersieht, da es negativ ist, dass verdünnte Kalilösungen beim weiteren Verdünnen Wärme absorbiren.

Für die Auflösungswärme von $NaHO$ ergiebt sich $+ 9,78$ Cal. und für $NaHO + 0,76 H_2O + 7,31$ Cal. Die Wärmetönung beim Verdünnen der Natronlösungen $NaHO + n H_2O$ wird bis zu $n = 5,6$ durch die Formel $A = \frac{23}{n^2}$ ausgedrückt. Für Werthe von n, die zwischen 5,6 und 18,4 liegen, muss man eine Correction von $- 0,60$ einführen; endlich über 18,4 H_2O fügt man einfach der ersten Formel das Glied $-\frac{23}{2n}$ hinzu.

Die Molecularvolumina der Natronlösungen nehmen allmälig mit der Verdünnung ab, und bei 200 H_2O ist die Grenze dieser Contraction noch nicht erreicht; das Volumen verdünnter Natronlösungen ist kleiner als das des Wassers, welches sie enthalten.

Hr. de Gouvenain hat die Mineralwässer von Vichy, Bourbon-l'Archambault und Néris auf Brom, Jod und Fluor untersucht.

Das Wasser von Vichy (Quelle der *grande Grille*) ist jodfrei, enthält jedoch 0,0008 Grm. Brom und 0,0076 Gr. Fluor im Liter. Im Wasser von Bourbon-l'Archambault wurden deutliche Spuren Jod, 0,00684 Gr. Brom und 0,00268 Gr. Fluor im Liter nachgewiesen. Das Wasser von Néris ergab deutliche Mengen von Brom und Jod und 0,00614 Grm. Fluor. Hr. Gouvenain hat ferner die Quellabsätze der 3 Mineralwässer untersucht.

Hr. J. Chautard studirt die Veränderungen, welche das Absorptionsspectrum des Chlorophylls mit der Natur des Lösungsmittels erleidet.

Hr. Lecoq de Boisbaudran giebt genaue Messungen des Emissionsspectrums der Erbinerde und beweist, dass das Spectrum des Erbiumphosphats nicht mit dem der Erbinerde übereinstimmt, weder was die Stellung noch die relative Stärke der Streifen anbelangt.

Hr. L. l'Hote berichtet über die industrielle Bereitung des schwefelsauren Ammoniaks aus stickstoffhaltigen Abfällen, wie Wolle, Haut, Leder, Horn, Federn, Schwämmen etc. Die Stoffe wurden mit zehnprocentiger Natronlauge bei gelinder Wärme behandelt und die Lösung mit der nöthigen Menge Kalkhydrat verdickt. Das Gemenge wird in gusseisernen Cylindern zuerst bei nicht zu hoher Temperatur,

zuletzt bei Rothgluth destillirt und die entweichenden Gase in Rohschwefelsäure aufgefangen.

Hr. Samson Jordan hat die Bedingungen ermittelt, unter welchen der Hohofen sehr siliciumreiches Gusseisen (bis zu 8 pCt. Si) liefert; es ist dazu erforderlich ein sehr langsamer und sehr heisser Gang des Ofens, ferner ein silicium- und aluminiumreicher Zuschlag.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 2. Mai.

Hr. Bourgoin bestätigt die vor Kurzem mitgetheilte Beobachtung Franchimont's, dass sich beim Erhitzen von Brom mit Bernsteinsäure neben Bibrombernsteinsäure eine gewisse Menge Isobibrombernsteinsäure bildet. Hr. Bourgoin glaubt gefunden zu haben, dass letztere Säure sich in grösserer Menge bei niederer Temperatur bildet. Die Trennung beider Säuren lässt sich leicht durch Krystallisation ausführen, da die Isosäure in Wasser viel leichter löslich ist.

Hr. Ch. Lauth berichtet über die Anwendung des Anilinschwarzes in Färbereien, hauptsächlich zum Färben der Garne. Das gewöhnliche Verfahren kann hier nicht angewendet werden, da die Luft in den Oxydirkammern nicht die ganzen Garnstränge durchdringen kann und letztere daher im Inneren keine Farbe annehmen. Hr. Lauth hat versucht, auf die Faser zuerst ein unlösliches Oxydationsmittel zu fixiren und dann das Garn durch ein Anilinbad zu ziehen. Mangansuperoxyd als Oxydationsmittel giebt gute Resultate, nur bietet das Fixiren auf die Faser einige technische Schwierigkeiten dar. Das Oxyd aus übermangansaurem Kalium auf das Garn niederschlagen zu lassen, wäre zu kostspielig; das einzige praktische Verfahren beruht auf der Erzeugung des Hyperoxyds auf der Faser durch Oxydation des Manganoxyduls. Die mit concentrirter Manganchlorürlösung getränkten Garne werden in ein concentrirtes Bad, aus kaustischem Natron bereitet, gebracht, dann gewaschen und auf passende Weise (Chlorkalklösung) oxydirt. Die einzige Schwierigkeit, welche das Verfahren darbietet und welche zu überwinden noch nicht gelungen ist, liegt in der Anwendung von kaustischem Natron, da dasselbe ziemlich concentrirt angewendet werden muss. Die Arbeiter verweigern nach sehr kurzer Zeit damit weiter zu arbeiten, da ihre Hände schrecklich angegriffen werden.

Toluidin giebt unter dem Einfluss der Oxydationsmittel, welche Anilin in Schwarz verwandeln, eine violette Farbe und Naphtylamin eine braune.

Die HHrn. Friedel und Silva haben beobachtet, dass beim Destilliren von reinem Calciumformiat eine gewisse Menge Methylalkohol entsteht.

Academie, Sitzung vom 5. Mai.

Hr. Berthelot, seine thermochemischen Untersuchungen fort-

setzend, hat die Auflösungswärmen des Ammoniaks, sowie der Oxyde des Calciums, Baryums und Strontiums bestimmt.

NH_3 entwickelt bei seiner Auflösung 8,82 Cal. Die Wärmetönungen beim Verdünnen der Ammoniaklösungen $NH_3 + nH_2O$ mit 200 H_2O werden durch folgende Gleichung wiedergegeben $A = \frac{1,27}{n}$ 1 Vol. Wasser löst bei — 16° 1270 Vol. NH_3; das Molekularvolumen der Lösung $NH_3 + nH_2O$ wird allgemein durch die Formel

$$V = 18\,n + 24 - \frac{1,2}{n}$$

ausgedrückt.

Die Wärmeentwickelung bei der Bildung der Hydrate von CaO, BaO und SrO, sowie die Auflösungswärmen dieser Hydrate in Wasser hat Hr. Berthelot aus der Auflösungswärme in verdünnter Salzsäure abgeleitet. Er erhielt folgende Zahlen:

$CaO + H_2O$	entwickelt	+ 15,10 Cal.
$BaO + H_2O$	-	+ 17,62 Cal.
$SrO + H_2O$	-	+ 17,20 Cal.

Die Auflösung der wasserfreien Base in Wasser ist von folgenden Wärmetönungen begleitet:

CaO	(concentrirte Lösung)	+ 18,10 Cal.
	verdünnte Lösung	+ 19,00 Cal.
BaO	concentr. Lösung	+ 27,88 Cal.
	verdünnte Lösung	+ 28,12 Cal.
SrO	concentr. Lösung	+ 26,80 Cal.
	verdünnte Lösung	+ 26,8 Cal.

Daraus leitet man für die Auflösungswärmen der drei Hydrate die Zahlen + 3,0, + 10,26 und + 9,64 ab.

Die Bildung der Hydrate $BaH_2O_2 + 9H_2O$ und $SrH_2O_2 + 9H_2O$ entwickelt resp + 24,32 und + 24,72 Cal.; endlich die Auflösung derselben Hydrate in Wasser absorbirt resp. — 14,06 und — 15,08 Cal.

Hr. Berthelot leitet aus den Zahlenwerthen seiner letzten Abhandlung die Existenz mehrerer Hydrate des Kalis und Natrons ab, welche wahrscheinlich in theilweise dissociirtem Zustand in der Lösung existiren. Er sucht weitere Stützen für diese Ansicht in einigen physikalischen und chemischen Erscheinungen.

Hr. Peligot theilt eine Reihe Versuche mit, welche mit grösster Bestimmtheit beweisen, dass die Bohnen unter keinen Umständen Natriumsalze aus der Erde aufnehmen.

Hr. E. Engel benutzt zur vollständigen Entfernung des Arsens aus Salzsäure Kaliumhypophosphit. Man versetzt die zu reinigende Salzsäure mit 0,4 — 0,5 pCt. des Salzes, lässt sie so lange stehen, bis sich die Flüssigkeit, welche sich zuerst durch ausgeschiedenes

Arsen trübt, wieder vollständig geklärt hat, giesst ab und destillirt dann einfach.

Hr. E. Feltz bestätigt, dass der Rohrzucker in der Siedehitze die Fehling'sche Kupferlösung reducirt.

Hr. A. Boillot hat durch Einwirkung von Ozon auf absoluten Alkohol neben Essigsäure und Ameisensäure einen weissen, in der Flüssigkeit löslichen Körper erhalten, über dessen Natur er keine Angaben macht.

Cyangas und Wasserstoff verbinden sich unter dem Einflusse der dunklen electrischen Entladungen zu Blausäure.

---

180. R. Gerstl, aus London den 17. Mai.

Da eine meiner jüngsten Postsendungen verloren gegangen ist, so muss ich der Mittheilungen, die selbe enthielt, hier kurz gedenken.

Am 20. März hielt Dr. Siemens in der Chemischen Gesellschaft einen Vortrag über seinen revolvirenden Regenerationsofen, in welchem Stahl und Schmiedeeisen direct aus den Erzen erzeugt werden kann. Die Operation, im Umriss gegeben, ist das Reduciren der Erze zu Oxyduloxyd in einer, vom eigentlichen Feuerraume getrennten, hohlen Walze; hierauf folgendes completes Reduciren und Schmelzen im selben Raume; Bildung von aus Eisen und Kohlenpulver bestehenden Klumpen im Innern des cylindrischen Ofens durch rasches Umdrehen desselben, und endlich, Ausschütten der so zugerichteten Masse in ein bereitgehaltenes Bad von geschmolzenem Eisen. Die Vortheile des sehr sinnreichen und auf correcten theoretischen Ansichten ruhenden Processes sind grössere Reinheit des genommenen Materiales und geringerer Verbrauch an Feuermaterial, als beim Hohofenverfahren.

Gladstone und Tribe hatten in einer der April-Sitzungen der Royal Society eine „Luftbatterie" beschrieben. Verfasser hatten schon in einer frühern Mittheilung[1]) darüber berichtet, dass im Contact befindliche Kupfer- und Silberplatten in Gegenwart von Sauerstoff Kupfernitrat in Lösung zu zerlegen vermögen. Diese Reaction ist nun zur Einrichtung einer galvanischen Zelle verwendet worden.

In einer flachen Schale werden zwei übereinander liegende, durch ein Stückchen Muselin von einander getrennte, Platten suspendirt; die obere Platte ist Silber, sie ist durchlöchert und enthält eine Schichte von Silberkrystallen; die untere ist Kupfer. Die Schale wird dann

---

[1]) Diese Ber. V, 337.

mit Kupfernitratlösung so weit gefüllt, dass die Flüssigkeit die Silberplatte gerade nur bedecke.

In der vorgestrigen Versammlung der *Chemical Society* hielt Dr. Armstrong einen längeren Vortrag über „Isomerismus", worüber ich demnächst ausführlicher berichten will.

W. Skey hat die bittere, giftige Substanz des Kernes der Karakabeere, welche von einem in Neuseeland einheimischen Baume stammt, isolirt. Die Kerne wurden zerstampft und zwei Tage lang mit successiven Portionen kalten Wassers ausgezogen, bis das bleibende Mehl allen bittern Geschmack verloren hatte. Der Auszug ward dann angesäuert mit ein wenig Essigsäure, um Caseïn und Emulsin fortzuschaffen, filtrirt, und das Filtrat mit Thierkohle geschüttelt, bis der bittere Geschmack verschwunden war. Die Kohle wird dann mit kochendem Alkohol ausgezogen und dieser Auszug an einem kühlen Orte der Ruhe überlassen, wo dann nach zwei oder drei Tagen schöne, in Strahlen gruppirte Krystalle aus der Lösung ausschiessen.

Die so separirte Substanz, vom Untersucher „Karakin" genannt, schmeckt sehr bitter, zeigt einen weissen Perlenglanz, ist gegen Lackmus schwach sauer und schmilzt bei 100° C. Mit heisser Schwefelsäure färbt sie sich dunkelrosenroth; ist in kaltem Wasser wenig löslich, doch ziemlich leicht in kochendem, sowie auch in Alkohol, Salzsäure, Essigsäure, Ammoniak und Aetzkali; ganz unlöslich in Aether und Chloroform.

Karakin enthält keinen Stickstoff, giebt mit Gerbsäure, und mit Jodkaliquecksilber keinen Niederschlag. Es ist somit kein Alkaloïd.

Mit alkalischer Kupfervitriollösung giebt es einen grünen Niederschlag, und ist daher in dieser Beziehung dem Digitalin ähnlich. Doch unterscheiden sich die Niederschläge der Beiden dadurch, dass der von Digitalin herrührende beim Erhitzen bis auf etwa 100° unverändert bleibt, während der Karakin-Niederschlag in solchem Falle das Salz zu Oxydul reducirt. Wird aber Digitalin, bevor man es der Probe mit alkalischer Kupfervitriollösung aussetzt, mit einer Säure behandelt, so reducirt der nachher entstehende Niederschlag beim Erhitzen bis auf ungefähr 150° das Kupfersalz.

Verfasser sieht Karakin und auch Digitalin für Glucoside an.

181. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

1051. J. H. Johnson, London. (Für W. Adamson, Philadelphia, V. St.) „Behandlung thierischer und pflanzlicher Stoffe."

Datirt 9. April 1872.

Genannte Stoffe werden mit flüssigem oder dampfförmigem Benzin (oder einem ähnlichen Kohlenwasserstoffe) behandelt, um sie auszutrocknen und so für Aufbewahrung geeignet zu machen. Auf diese Weise präparirtes Fleisch hat alles Fett verloren und ist so spröde, dass es pulverisirt, und demzufolge in verhältnissmässig kleine Räume gepackt werden kann.

Vegetabilien, wie Kartoffeln, Rüben und andere Nutzwurzeln, ebensowohl wie Aepfel, Pflaumen und dergl. erscheinen, nach 6- bis 8stündiger Behandlung mit Benzindämpfen unter Druck, vollkommen trocken. Werden so zubereitete Früchte mit Wasser ausgelaugt, so geben sie an dieses ihre Zuckerstoffe ab. Aus Kartoffeln z. B. wird in dieser Weise ein guter Syrup erhalten.

Patentinhaber glaubt, das Verfahren dürfte auch auf Runkelrüben und Zuckerrohr, behufs Zuckerabscheidung, anwendbar sein.

1053. S. Danks, Cincinati, V. St. „Feuerfeste Fütterung für revolvirende Puddelöfen."

Datirt 9. April 1872.

Das Innere des cylindrischen Ofens wird zuerst mit einer aus Kalk und Eisenoxyd oder Eisensilicat bestehenden Mischung belegt, diese Schichte, nach Trocknen, mit einer Decke von geschmolzenem Eisenoxyde oder Eisensilicate überzogen, und, nachdem diese fest geworden, wird im Innern des Ofens ein Bad aus geschmolzenem Eisenoxyde bereitet, in welches man Stücke von Eisenerz legt. Nach Abkühlen und Festwerden dieser letzteren Masse wird der Ofen ein wenig um seine Axe gedreht, neuerdings ein Eisenoxydbad mit eingebetteten Erzstücken präparirt, erkalten gelassen, und die Operation wiederholt, bis das ganze Innere des Ofens auf diese Art belegt ist. Die innere Wand des Cylinders erscheint nun im Durchschnitte polygonal und nicht kreisförmig.

1054. E. Sonstadt, Ramsey, Insel Man. „Gewinnung von Jod und Bromkali."

Datirt 10. April 1872.

Die bei der Behandlung von Varec gewonnenen Mutterlaugen werden mit Wasser verdünnt und filtrirt. Enthält diese Lösung Sulfide, so wird selbe mit Kalk versetzt und erhitzt, bis die Sulfide aus der Lösung geschieden worden sind. Es wird hierauf der Flüssigkeit kaustisches oder kohlensaures Alkali, im Verhältnisse von 5 Atomen Aetzalkali auf je 1 Atom in Lösung befindlichen Jodkaliums oder Jodnatriums, zugesetzt, und so lange Chlorgas eingeleitet, bis alles Jodid in Jodat übergeführt worden ist. Die gebildeten jodsauren Salze werden nun, gleichzeitig mit den schwefelsauren, mittelst Zusatz von Chlorbarium niedergeschlagen, und der Niederschlag so lange mit einer heissen Lösung von schwefelsaurem Kali digerirt, bis alles Jod als jodsaures Kali in Lösung gegangen ist. Die Lösung wird zur Trockne eingedampft, oder auch herauskrystallisiren gelassen und das jodsaure Salz durch Erhitzen — für sich allein oder mit Zusatz von etwas Holzkohle, Sägestaub und dergl. — in die Halogenverbindung verwandelt. Die geschmolzene Masse wird in Wasser gelöst und in üblicher Weise in Krystallform gebracht.

Anstatt Chlorgases mag die Oxydation der in den Mutterflüssigkeiten befindlichen Jodide zu Jodaten auch mittelst übermangansauren Kalis oder Bleichkalkes bewerkstelligt werden. Das letztere Mittel ist übrigens minder vortheilhaft in Folge der Bildung von jodsaurem Kalke, der nur schwierig durch schwefelsaures Kali zerlegt wird.

Endlich werden auch Electricität und chlorsaures Kali für die Oxydation des Jodides vorgeschlagen.

Nach dem Ausscheiden des Jodes wird die bleibende Mutterlauge in oben beschriebener Weise auf Brom verarbeitet. Doch ist hier natürlich die Uebermangansäure nicht anwendbar, da sie die Oxydation der Bromide nicht zu Wege bringt.

1062. H. Larkin, Theydon Gernon; A. Leighton, Liverpool; W. White, London. „Eisen- und Stahlfabrikation."

Datirt 10. April 1872. P. P.

Das Verfahren bezweckt die Reduction reicher Eisenerze bei verhältnissmässig niedriger Temperatur. Die bisherigen Versuche in dieser Beziehung scheiterten an der Unvollkommenheit des Produktes, das, behufs Wegbrennens der Kohle, wieder in den Ofen gebracht werden musste. Um nun die richtige Menge von Kohle zuzusetzen, werden von jeder zu bearbeitenden Erzmenge Proben genommen, denselben Kohle beigemengt und damit in Tiegeln Versuche angestellt. Nach der Natur der entweichenden Gase wird bestimmt, wieviel Kohle erforderlich, um das Erz zu reduciren.

1063. K. W. Zenger, Prag, Oesterr. „Reinigung von Eisen, Kupfer und Zink"

Datirt 10. April 1872.

Um Phosphor und Schwefel aus Roheisen fortzubringen, schlägt Patentinhaber das Zusetzen von Hydraten der Alkalien und alkalischen Erden für sich, oder gemengt mit den Hydraten von Eisen- und Manganoxyd vor. Der Erfolg des Verfahrens beruht auf der Thatsache, dass weissglühendes Eisen das Hydratwasser in Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt, in derselben Weise, wie es blossen Wasserdampf zersetzt. Der freigewordene Wasserstoff entreisst dem Oxyde des Alkali oder der alkalischen Erde den Sauerstoff, und das so reducirte Alkalimetall, oder Metall der alkalischen Erde, verbindet sich mit dem Phosphor und Schwefel des Roheisens.

Die Specification giebt sodann die Details der Operation, das Arrangement der Oefen u. s. w.

Das Verfahren eignet sich auch zur Entfernung von Arsen und Phosphor aus Zink und dieser zwei Elemente und Antimon aus Kupfer.

1065. L. A. Badin, London. „Dünger."

Datirt 11. April 1872. P. P.

Das Wesentliche hier ist die Construction der Closette. Drei cylindrische oder etwas konisch zulaufende Röhren sind in kleinen Abständen in einander geschoben. Die zwei mittleren Röhren haben die Seitenwände durchlöchert, sind aber ohne Boden; die Aussenröhre hat feste Wände und einen zu- und aufschliessbaren Boden. Der Raum zwischen der innersten Röhre und der nächsten wird mit gewöhnlichem Hausunrath, der mit flüssigen Desinfectanten getränkt worden ist, angefüllt. Bei dieser Einrichtung werden nur die festen Theile der Excremente zurückgehalten.

1076. J. H. Johnson, London. (Für G. und M. Hainisch, Wien.) „Beizen von Leinengarn".

Datirt 11. April 1872.

Die Erfindung bezieht sich auf das Beizen von Leinengarn, das mit Anilinfarben gefärbt werden soll, und das durch solch vorbereitende Behandlung das Ansehen von Seide erhält.

Die Garne werden abwechselnd drei- oder mehrmals durch die folgenden zwei Mordants geführt:

1. Ein Theil Tannin (chemisch rein) in 500 Theilen Wasser.
2. Ein Theil Glycerin in 82 Theilen Wasser, welcher Lösung Ei-Albumin zugesetzt ist.

In jedem der Beizen muss das Material für ungefähr 10 Minuten liegen gelassen werden.

Für zarte Farbennüancen wird Beize (1) ausgelassen.

182. Titelübersicht der in den neuesten chemischen Journalen veröffentlichten Aufsätze (4.—18. Mai.)

I. Neues Repertorium für Pharmacie.

(Bd. 22, Heft 4.)

Vogel, Aug. Ueber das Verhalten der normalen Milch zum Lakmusfarbstoff.
Aetzende Wirkung der krystallisirten Carbolsäure.
Quantitative Bestimmung der Citronensäure.

II. Moniteur scientifique.

(1873. Mai.)

Gretillat, A. Sur les dérivées de la reaction du bibromure d'éthylène sur l'aniline et la toluidine.
Ott. Aérage des vins pendant la fermentation.
Berthelot. Sur les sulfovinates.
Graeger. Note sur la gomme arabique.
Hesse, O. Études sur les alcaloïdes des quinquinas.
Fabrication de la glucose.
Fabrication de l'alun.
Bindschedler. Séparation da la toluidine et de la pseudotoluidine.

III. Comptes rendus.

(1873. 13. 14. 15.)

Lecoq de Boisbaudran. Sur le spectre de l'acide borique.
Van der Mensbrugghe. Sur la crystallisation des solutions sursaturées.
Asselin, E. Action dissolvante de la glycérine sur les oléates métalliques. les oléates calcaires et le sulfate des chaux.
Tommasi, D. Action du chlorure de chloracétyle sur l'aniline et le toluidine.
Rabuteau. Des effets toxiques des jodures de tétraméthylammonium et de tétramylammonium.

IV. Bulletin de l'Académie royale de Belgique.

(1873. 4.)

enthält keine chemische Abhandlung.

V. Archiv der Pharmacie.

(Bd. 202. 4.)

Ulex, G. L. Ueber Bestimmung des Alkohols im Fuselöl.
Fleischer, R. Ueber das Verhalten des Alauns zu Kali- und Barytchromat, und über die Ursache, welche die Bildung von Chromsäure-Alaunen vereitelt.
Langer, Th. Analyse der Mineralquelle zu Mattigbad in Oberösterreich.
Heraeus, W. Die Wasser der Neustadt Hanau.
Brunner, Heinr. Beiträge zur gerichtlichen Chemie.

VI. Annalen der Chemie und Pharmacie.

(Bd. 167, 1.)

Jacobsen, Oscar. Ueber die Luft des Meerwassers.
v. Embden, F. C. E. Ueber die Oxydation von Allantoïn vermittelst Ferridcyankalium.
Kullhem, H. A. Ueber die Einwirkung des Natriumamalgams auf Dinitrohephtylsäure.
Werigo und Okulitsch. Zersetzungsproducte des Chloranhydrids der Glycerinsäure.
Sprengel, H. Zur Geschichte der Wasserluftpumpe.
Weselsky, P. Ueber eine neue Säure aus der Aloë.

Cailletet, L. Ueber die flüssige Kohlensäure.
Baumann, E. Ueber die Addition von Cyanamid.
Schützenberger, P. Ueber eine Verbindung von Brom und Aether.
Hlasiwetz. Untersuchung über einige Alkaloïde.
Hübner, H. und Schneider, Werner. Ueber isomere Dinitrophenole.
Hübner, H. und Williams, R. Douglas. Ueber die Natur einer Sulfo- und Sulfonitro-bibrombenzolsäure.
Graebe, C. 1. Ueber Synthese des Carbazols.
2. Ueber Phenantren.
Stenhouse, J. Beiträge zur Geschichte des Orcins.
Habermann, G. Neue Entstehungsweise von Tetrabromkohlenstoff aus Bromoform.

VII. Sitzungsberichte der Königl. Baierschen Academie zu München.

(1872. 3.)

v. Pettenkofer. Ueber ein Beispiel von rascher Verbreitung specifisch leichterer Gasschichten in darunter liegenden specifisch schwereren.
Erlenmeyer. 1. Ueber einige Eigenschaften der Calciumphosphate und des Calciumsulfats.
2. Ueber die relative Constitution der Harnsäure und einiger Derivate derselben.
v. Kobell. 1. Ueber den neueren Montebrasit von Descloiseaux (Hebronit).
2. Zur Frage über die Einführung der modernen chemischen Formeln in die Mineralogie
v. Pettenkofer. Ueber den Kohlensäuregehalt der Grundluft im Geröllboden von München in verschiedenen Tiefen und zu verschiedenen Zeiten.
Buchner. Ueber eine Verbindung des Jods mit arseniger Säure, die Jodarsensäure, und deren Verbindungen mit basischen Oxyden und alkalischen Jodüren.

VIII. Journal of the Chemical Society.

(1873. May.)

Perkin, W. H. On Anthrapurpurin.
Dale, R. S. and Schorlemmer, C. On Aurin.
Gladstone, J. H. and Alfred Tribe, Researches on the Action of the Copper-zinc Couple on Organic Bodies.
Kingzett, Ch. T. On the Formation of Sodium Sulphide by the Action of Hydrogen Sulphide upon Sodium Chloride at high temperatures.
Sprengel, Herrm. An Air-bath of Constant Temperature.

IX. Bulletin de la société chimique.

(Mai 5.)

Berthelot. Constitution des hydracides dissous.
Grimaux. Le points de solidification des mélanges d'eau et d'acide acétique.
— Dérivés du Tetrachlorure de Naphthaline (deuxième note).
Tommasi. Action du chlorure de chloracétyle sur l'aniline et la toluidine.
Lauth. Teinture sur laine en vert d'aniline.

Berichtigungen:

No. 6 u. 7. Seite 419, Zeile 5 v. o. lies: 237° statt: 227°.
- - 421, - 12 v. o. lies: Schmelzpunkt 27° statt 270°.
- - 421, - 21 v. o. lies: $C_6 H_8 O_2$ verlangt 70.59 pCt. C statt: verlangt 69.59 pCt.

Nächste Sitzung: Montag, 26. Mai.

Sitzung vom 26. Mai 1873.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach Genehmigung der Protocolle der beiden letzten Sitzungen macht der Präsident der Gesellschaft Mittheilung über die Schritte, welche seit der letzten Versammlung der Gesellschaft von dem Comité für die Errichtung eines Denkmals für Justus von Liebig geschehen sind.

Ausser den bereits in der letzten Sitzung angeführten Männern haben sich dem Vorstande der deutschen chemischen Gesellschaft noch die folgenden angeschlossen.

Dr. F. A. Abel, Woolwich.
Dr. A. A. de Aguiar, Professor, Lissabon.
Barboza du Bocage, Director des Nationalmuseums, Lissabon.
Dr. L. Beilstein, Professor, St. Petersburg.
Sir Benjamin Brodie, Bart., Brockham Warren, Reigate.
Dr. G. Braun, Chef-Redacteur d. Allgem. Ztg. Augsburg.
Dr. R. Bunsen, Professor, Heidelberg.
J. de Andrade Corvo, Minister, Lissabon.
Charles Darwin, Down, Beckenham, Kent.
Conde de Ficalho, Director des landwirthschaftlichen Instituts. Lissabon.
Dr. G. Goldmann, Präs. d. Centralstelle für die Landwirthschaft, Darmstadt.
A. v. Hagen, Landschaftsdirector, Premsloff.
Dr. W. C. Henry, Gutsbesitzer, Haffield, Ledbury.
Freiherr Arthur v. Hohenbruck, Ministerialsecretair im Ackerbau-Ministerium, Wien.
Dr. F. Hoppe-Seyler, Professor, Strassburg.
Dr. E. N. Horsford, New-York.
Dr. C. Jobst, Commercienrath, Stuttgart.

Jühlke Gartendirector, Potsdam.
Dr. A. Kekulé, Professor, Bonn.
Dr. W. Knop, Professor, Leipzig.
Dr. L. de Koninck, Professor, Lüttich.
Dr. H. Kopp, Professor, Heidelberg.
J. F. Lapa. Professor, Lissabon.
Graf E. de Launay, Gesandter Italiens, Berlin.
J. W. Lawes, Gutsbesitzer, Rothampsted, St. Albans.
Dr. R. Lepsius, Professor, Berlin.
J. N. Lockyer, London.
M. Loeper, Neubrandenburg.
A. V. Lourenço, Professor, Lissabon.
Dr. E. Ludwig, Professor, Leipzig.
R. de Luna, Professor, Madrid.
Visconde de Villa Mayor, Rector der Universität, Coimbra.
Dr. Melsens, Professor, Brüssel.
Dr. Hugo Müller, 110 Bunhill Row, London.
Richard Muspratt, Fabrikbesitzer, Flint.
M. von Nathusius, Königsborn b. Magdeburg.
W. Odling, Professor, Oxford.
Dr. Lyon Playfair, Parlamentsmitglied, 4 Queensberry Place, South Kensington.
Dr. J. C. Poggendorff, Professor, Berlin.
Adolph Reiblen, Fabrikdirector, Stuttgart.
A. Richter, General-Landschaftsrath, Schreitlacken bei Königsberg i. Pr.
Graf von Rilvas, Gesandter Portugals, Berlin.
W. Rimpau-Langenstein, Landrath, Halberstadt.
Lord Odo Russel, Englischer Botschafter, Berlin.
Freiherr K. von Saucken-Tarputschen, Tartaven.
Dr. Alexander Schmidt, Professor, Dorpat.
Dr. W. von Schneider, St. Petersburg.
Carl Maximilian Graf von Seilern auf Priley, Mähren.
Dr. R. Angus Smith, Professor, Manchester.
Dr. E. Stöckhardt, Weimar.
Freiherr von Stütenkron auf Schötmar.
Dr. C. von Than, Professor, Pest.
Dr. Julius Thomsen, Professor, Kopenhagen.
Dr. H. v. Treitschke, Mitgl. d. Reichstages, Heidelberg.
Dr. F. Varrentrapp, Braunschweig.
Wendelstadt, Präs. des landw. Centralvereins zu Kassel.
Dr. F. Wibel, Hamburg.
Graf Wintzingerode, Mitglied des Reichstages.
N. Zinin, Professor, Petersburg.

Eine Zuschrift, welche von Seiten eines in München für die Errichtung eines Liebig-Denkmals zusammengetretenen Comité's an den Vorstand gelangt ist, hat ferner zu Verhandlungen geführt, deren Ergebniss ganz geeignet ist, die Aufgabe des Comité's sehr wesentlich zu erleichtern, und in Folge deren die beiden derselben Aufgabe gewidmeten Comité's sich geeinigt haben. Der Vorstand hat sich nach eingehender Prüfung der Frage für München als den unter den gegebenen Bedingungen für die Aufstellung des Denkmals am meisten geeigneten Ort entschieden, und infolge dieser Entscheidung hat sich das Münchener Comité mit dem hiesigen geeinigt, welches auf diese Weise noch den folgenden Zuwachs erhalten hat:

Dr. v. Bischoff, Universitätsprofessor, München.
Dr. Erhardt, Bürgermeister.
Dr. Erlenmeyer, Professor am Polytechnikum.
M. Guggenheimer, Vorst. des Collegiums d. Gemeinde-Bevollm.
Dr. Paul Heyse.
Dr. v. Jolly, Professor an der Universität.
J. Knorr, Landtagsabgeordneter und Verleger.
Max Krieger, Kaufmann und Magistratsrath.
Dr. J. Lehmann, Professor am Polytechnikum.
v. Lutz, k. Staatsrath und Staatsminister.
Dr. Merck, Vorst. d. Collegiums d. Gemeinde-Bevollmächt.
Reichsrath von Niethammer, Vorstand des landwirthsch. Vereins in Bayern.
R. Oldenbourg, Verlagsbuchhändler in München.
Dr. Max v. Pettenkofer, Universitätsprofessor u. Obermed.-Rath.
v. Piloty, Professor an der Akademie d. bild. Künste.
v. Planck, z. Z. Rector der Universität München.
Dr. v. Prantl, Universitätsprofessor, z. Z. stellvertretender Vorstand der Akademie der Wissenschaften.
Gabriel Sedlmayr, Bierbrauer.
Freiherr von der Tann-Rathsamhausen, General der Infanterie und General-Commandant.
Dr. J. Volhard, Universitätsprofessor in München.
Dr. Widenmayer, Bürgermeister.
v. Zwehl, k. Staatsrath und Regierungspräsident.

Der Präsident theilt ferner mit, dass die Bildung von Localcomité's in verschiedenen Gegenden in vollem Gange sei. Die englischen Mitglieder des Generalcomité's sind in dieser Beziehung alsbald mit dankenswerthem Eifer vorgegangen, indem sie, schnell geeinigt, das folgende Anschreiben erlassen haben:

110, *BUNHILL ROW,*
LONDON, E.C.

May 20th, 1878.

Dear Sir,

At a meeting of the German Chemical Society, held in Berlin, on April 28th last, it was resolved to erect a statue in honour of the late illustrious chemist, BARON LIEBIG, and to invite his pupils, friends, and chemists of all nations to contribute towards the funds necessary for that object. In order to carry out this resolution, a Committee was named: — since then, a very general interest has been evinced in favour of this proposal, not only in Germany but also in other countries.

As Members of the Committee for promoting the erection of a Monument in honour of the late BARON LIEBIG, we venture to ask you to favour us with your name as a contributor, should you wish to support that object.

It is requested that all communications be sent to Hugo Müller, Esq., at the above address.

Yours truly,
WARREN DE LA RUE.
E. FRANKLAND.
J. H. GILBERT.
W. ODLING.
JOHN STENHOUSE.
ALEX. WILLIAMSON.

Für Portugal sind die folgenden Herren zu einem Specialcomité zusammengetreten: Dr. A. A. de Aguiar Professor, Lissabon; Joao de Andrade Corvo, Professor der Botanik und Agricultur an der polytechnischen Schule, jetzt Minister des Auswärtigen, Lissabon; Visconde de Villa Maior, Rector der Universität in Coimbra; Conde de Ficalho, Director des Instituts für Agricultur in Lissabon; Joao Ignacio Fereira Lapa, Professor der Agriculturchemie am landwirthschaftl. Institut daselbst; Agostinho Vicente Lourenço, Professor der Chemie an der polytechnischen Schule daselbst; José Vicente Barboza du Bocage, Director des Nationalmuseums und Professor der Zoologie daselbst.

Für Belgien hat Hr. Prof. Koninck in Lüttich, für Griechenland Hr. Prof. Christomanos in Athen ein Zweig-Comité organisirt.

Das aus den oben bereits angeführten Männern bestehende Local-Comité für Baiern unter dem Vorsitz der HH. von Niethammer und von Bischoff, und mit den Schriftführern HH. R. Oldenbourg

und J. Volhard hat bereits eine umfassende Thätigkeit ausgeübt. Im Uebrigen hat Hr. Prof. v. Fehling in Stuttgart für das Königreich Würtemberg, Hr Prof. Will in Giessen für das Grossherzogthum Hessen, Hr. Prof. H. Kopp in Heidelberg für das Grossherzogthum Baden, Hr. Prof. Varrentrapp in Braunschweig für das Herzogthum Braunschweig, Hr. Prof. Graf zur Lippe-Weissenfels in Rostock für die beiden Mecklenburgs, Hr. Dr. F. Wiebel in Hamburg für die Stadt Hamburg, Hr. Prof. A. Schrötter in Wien für Oestreich unter der Ens, Hr. Prof. E. Stöckhardt in Weimar für die sächsischen Herzogthümer, Hr. Prof. Henneberg in Weende endlich für die Provinz Hannover die Organisation eines Local-Comités freundlichst übernommen.

Ein von Hrn. Martius gestellter Antrag: eine Sammelliste für das Liebig-Denkmal unter den anwesenden Mitgliedern circuliren zu lassen, ward angenommen und in Ausführung gebracht.

Der Präsident begrüsst das auswärtige Mitglied, Herrn Bulk, welcher der Sitzung beiwohnt.

Der Präsident theilt ferner mit, dass die Gesellschaft ein auswärtiges Mitglied, Hrn. Dr. Georg Merck in Darmstadt durch den Tod verloren habe, indem er sich vorbehält, in einer späteren Sitzung eine kurze biographische Skizze des Verstorbenen zu geben. Die Versammlung erhebt sich, um das Andenken des Geschiedenen zu ehren.

Gewählt werden:

1) als einheimisches Mitglied:

Hr. Rotmann, Stud. techn., Brückenstrasse 4;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Al. Williamson F. R. S., Professor der Chemie am University-College London.

H. Ritthausen, Professor der Agriculturchemie in Königsberg i. Pr.

Hermann Eisenlohr, Chemiker in der Fabrik von Hrn. C. F. Böhringer in Mannheim.

Carl Hofmann in Tübingen.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

1) Verzeichniss der Mitglieder der Kgl. Baiersch. Acad. 1873.
2) Chemische Aphorismen über Steinkohlen von Dr. F. Muck, vom Verf.

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

Chemisches Centralblatt 1873. 14.
Moniteur scientifique 1873. Mai.

Neues Repertorium für Pharmacie Bd. 22. 4.
Bulletin de l'Académie royale de Belgique 1878. 4.
Revue scientifique No. 45. 46.
Archiv für Pharmacie Bd. 202. 4.
Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. 167. 1.
Sitzungsberichte der Kgl. Baiersch. Acad. zu München 1878. 3.
Journal of the Chemical Society 1878. Januar — Mai.
Chemisches Centralblatt 1878. 15.
Revue hebdomadaire 1878. 19.
Comptes rendus 1878. No. 13. 14. 15.

Mittheilungen.

183. C. Engler und H. Heine: Ueber die Einwirkung des Ammoniaks und seiner Abkömmlinge auf die Ketone bei Gegenwart von wasserentziehenden Substanzen.

(Vorgetragen von Hrn. Engler in der Sitzung vom 12. Mai.)

I. Die Einwirkung von Ammoniak auf Acetophenon bei Gegenwart von wasserfreier Phosphorsäure.

Mit einer eingehenden Untersuchung gewisser stickstoffhaltiger Ketonderivate beschäftigt, haben wir in letzter Zeit auch Ammoniak bei Gegenwart von wasserfreier Phosphorsäure auf siedendes Acetophenon einwirken lassen und haben dabei der Hauptsache nach zwei Produkte erhalten, eine stickstoffhaltige basische Verbindung und einen neuen Kohlenwasserstoff.

Da die Art und Weise, wie man die Einwirkung vor sich gehen lässt, sehr wesentlich auf die Ausbeute influirt, sei zunächst die Methode, nach welcher wir verfuhren, kurz beschrieben.

10 Grm. reines Acetophenon wurden in einer kleinen tubulirten Retorte am Rückflusskühler kalt mit trocknem Ammoniakgas gesättigt, dann mit einer kleinen Portion wasserfreier Phosphorsäure versetzt, zum Kochen erhitzt und 20 Minuten lang unter fortwährendem Durchleiten von Ammoniak im Kochen erhalten. Nachdem die Masse wiedererkaltet war, wurde von Neuem mit Ammoniak gesättigt, Phosphorsäure eingetragen und in dieser Weise fortgefahren, bis auf 1 Mol. Acetophenon etwas mehr als 1 Mol. P^2O^5 in etwa zehn Portionen zugesetzt war. Zwischen jeder zugesetzten Partie Phosphorsäure und der folgenden wurde die erkaltete Flüssigkeit immer wieder mit Ammoniak gesättigt. Nach beendeter Einwirkung destillirt man die noch heisse Masse rasch ab und erhält dabei ein anfänglich dickflüssiges, später krystallinisch erstarrendes Destillationsprodukt. Durch Behandlung dieses letzteren mit starker Salzsäure in der Wärme geht ein Theil desselben in Lösung, während ein anderer ungelöst zurückbleibt. Von diesem unlöslichen Theil soll weiter unten noch die Rede sein.

Die durch Glassplitter und Asbest filtrirten salzsauren Auszüge enthalten eine basische Substanz gelöst, die sich aus der concentrirten Lösung als salzsaures Salz ausscheidet. Um die freie Base mit diesem Salz nicht zu verunreinigen, giesst man die noch warme salzsaure Flüssigkeit in einen Ueberschuss verdünnter Ammoniakflüssigkeit. Die schon hierbei krystallinisch ausfallende Base wird abfiltrirt, getrocknet und so oft aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, bis sie vollkommen weiss erscheint.

Die reine Base, die nach Analogie mit dem Acetonin welches Städeler aus Aceton mit Ammoniak erhielt, Acetophenonin genannt sein mag, krystallisirt aus heissem Alkohol in Form von feinen ineinander verfilzten Nadeln, sie schmilzt bei 130°, stärker erhitzt sublimirt sie vollkommen unzersetzt. Sie ist von grosser Beständigkeit und im Allgemeinen wenig reactionsfähig. Ueber eine mehrere Zoll lange Schicht von glühendem Natronkalk lässt sie sich ohne wesentliche Zersetzung destilliren, auch wird sie beim Kochen mit einem Gemisch von chromsaurem Kali mit Schwefelsäure, oder auch in Eisessig gelöst, von freier Chromsäure nicht merklich angegriffen.

Bezüglich der Zusammensetzung dieses Körpers hatten wir erwartet, dass sie sich ableiten liesse durch einfachen Austritt von Wasser, welches aus dem Sauerstoff des Acetophenons und dem Wasserstoff des Ammoniaks gebildet wäre, ganz analog wie bei der Bildung des Acetonins aus Aceton mit Ammoniak:

$$3\,[CO(CH^3)^2] + 2\,NH^3 = [C(CH^3)^2]^3\,N^3 + 3\,H^2\,O.$$

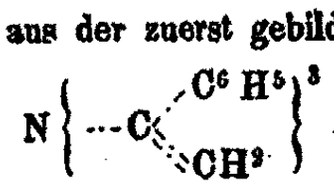
Mit einer diesem Umsetzungsprozess entsprechenden Formel stimmen aber die gefundenen Zahlen ganz und gar nicht. Wir fanden nämlich bei der Analyse:

C = 89.3; 89.0; 89.0; 89.5; 89.2; 89.7; 89.7; 89.8; 89.5.
H = 5.8; 5.9; 5.9; 5.7; 5.7; 5.7; 5.8; 5.9; 5.9.
N = 4.2; 3.9; 4.3.

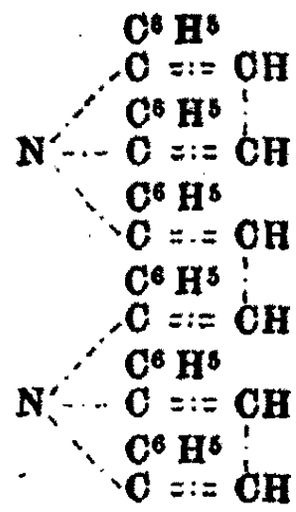
Auch mit dem Produkt, welches durch Einwirkung von 3 Mol. Acetophenon auf 1 Mol. Ammoniak nach der Gleichung

$$3\,(C^6\,H^5\,.\,CO\,.\,CH^3) + NH^3 = (C^6\,H^5\,.\,C\,.\,CH^2)^3\,N + 3\,H^2\,O$$

entstanden sein könnte, also einem Körper von der Zusammensetzung $NC^{24}\,H^{21}$, stimmen die gefundenen Werthe nicht überein, indem dieser Körper 89.16 C; 6.50 H und 4.34 N verlangt. Da in unserem Acetophenonin insbesondere der Wasserstoffgehalt weit niedriger ist, so muss auf irgend eine Weise bei der hohen Temperatur seiner Darstellung noch Wasserstoff-Abspaltung vermittelst des Sauerstoffs der Phosphorsäure oder noch unzersetzten Acetophenons stattgefunden haben. So kann dann aus der zuerst gebildeten Verbindung



ein Körper von der folgenden Zusammensetzung entstanden sein:



Dieser enthält 90.00 C; 5.63 H und 4.37 N.

Eine zweite Möglichkeit wäre die, dass sich aus drei Molekülen Acetophenon durch Austritt von nur 2 Mol. Wasser zunächst eine Art von Phoron des Acetophenons gebildet hätte:

$$3C^8H^8O = C^{24}H^{20}O + 2H^2O.$$

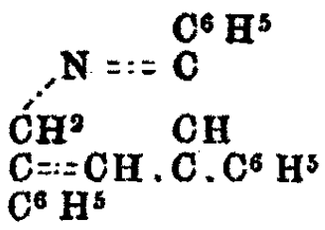
Durch Einwirkung von Ammoniak auf dieses Phoron des Acetophenons könnte unter Bildung von 1 Mol. Wasser folgende Reaction verlaufen:

$$C^{24}H^{20}O + NH^3 = H^2O + C^{24}H^{20}.NH.$$

Letztere imidartige Verbindung könnte schliesslich unter Abspaltung von 2 At. Wasserstoff den Körper $C^{24}H^{19}N$ gebildet haben, welcher 89.72 C; 5.92 H und 4,36 N verlangt.

Allerdings stimmen die gefundenen Werthe, insbesondere die für den Wasserstoff, genauer auf die zuerst entwickelte Formel, für die letztere Formel spricht dagegen sowohl der niedrige Schmelzpunkt, als auch die ganz ungewöhnliche Beständigkeit der Verbindung gegenüber oxydirenden und anderen Agentien.

Die Constitution, welche dem Acetophenonin unter dieser letzteren Voraussetzung zukommt, ist durch die folgende Formel ausgedrückt:



Jedenfalls scheint uns festzustehen, dass der Stickstoff nicht an einen Benzolkern gebunden ist, denn sonst hätte beim Glühen mit basischen Substanzen (Natronkalk, Natronhydrat, kohlens. Kali) Anilin in den Destillationsprodukten auftreten müssen.

Ein Versuch, das Acetophenonin durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Acetophenon darzustellen, gab keine günstigen Resultate. Nach dreitägigem Erhitzen eines Gemisches von alkohol.

Ammoniak und Acetophenon im zugeschmolzenen Rohr auf 150—180° ergab sich beim Verdunsten des Alkohols eine zähe Masse, aus welcher sich mittelst Salzsäure nur geringe Mengen einer durch Ammoniak fällbaren basischen Substanz ausziehen liess.

Ein salzsaures Acetophenonin scheidet sich aus der stark salzsauren Lösung der Base in Form feiner tafelförmiger Kryställchen aus, die jedoch schon mit Wasser in die freie Base und Salzsäure zerfallen

Das Nitro-Acetophenonin, welches bei Zugrundelegung der zuletzt entwickelten Formel die Zusammensetzung $NC^{24}H^{16}(NO^2)^3$ hat, erhält man durch Eintragen kleiner Portionen feingepulverten Acetophenonins in rothe rauchende Salpetersäure unter stetiger Abkühlung. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich zunächst eine harzige Masse ab, aus welcher sich mit heissem Aether die in feinen schwach gelblich gefärbten Nadeln krystallisirende Nitroverbindung ausziehen lässt.

Wie Eingangs dieser Mittheilung erwähnt wurde, bleibt, wenn man das durch Einwirkung von Ammoniak und Phosphorsäureanhydrid auf Acetophenon und nachherige Destillation erhaltene Rohprodukt mit Salzsäure behandelt, eine unlösliche Masse zurück. Dieselbe wurde mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und aus Aether mehrmals umkrystallisirt. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Formel $C^6H^5.C.CH$ genau übereinstimmen. Wir glauben jedoch, dass unserem Kohlenwasserstoff die dreifache Molekularformel zukommt, da er sich höchst wahrscheinlich auf ganz analoge Weise wie das Mesitylen aus dem Aceton durch Austritt von 3 Mol. Wasser aus 3 Mol. Acetophenon gebildet hat:

$$3C^6H^5.CO.CH^3 = 3(C^6H^5.C.CH) + 3H^2O.$$

Demnach wäre er Triphenylbenzol $C^6H^3(C^6H^5)^3$. Ob nun allerdings die drei Phenylgruppen in diesem Kohlenwasserstoff gerade die Stellung 1.3.5 haben, wie man für die drei Methyle im Mesitylen ohne besonders triftige Gründe annimmt, wollen wir dahingestellt sein lassen. Wir sind der Ansicht, dass sich durch Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf 1 Mol. Acetophenon zunächst das Acetenylbenzol von Glaser gebildet hat. Dieses letztere, als Phenylacetylen aufgefasst, kann sich dann gerade so zu Triphenylbenzol polymerisirt haben, wie das Acetylen unter Umständen zu Benzol polymerisirt wird. Ein Grund aber, wesshalb sich die Phenylgruppen hierbei gerade in die Stellung 1.3.5 begeben müssen, ist nicht einzusehen; denn ebensogut kann die Stellung 1.2.4 entstehen. Dasselbe gilt auch natürlich für das Mesitylen. [1])

[1]) Demnach könnte die Isophtalsäure auch die Stellung 1.4 haben. Und selbst die Stellung 1.2 scheint uns unter den Möglichkeiten nicht ausgeschlossen,

Das Triphenylbenzol krystallisirt aus Aether in wohlausgebildeten kurzen prismatischen Krystallen, wie es scheint, des rhombischen Systems. Sein Schmelzpunkt liegt bei 167—168°; erst bei sehr hoher Temperatur fängt die geschmolzene Masse an zu destilliren. Es ist leicht löslich in absolutem Alkohol und in Benzol, schwer löslich in kaltem Aether, leichter in kochendem. Von oxydirenden Agentien wird es nur sehr schwer angegriffen. Rothe rauchende Salpetersäure, auch Brom wirken darauf ein und bilden Substitutionsprodukte.

Durch einen directen Versuch haben wir uns endlich davon überzeugt, dass das Triphenylbenzol sich blos durch Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf das Acetophenon bildet, dass also das Ammoniak bei seiner Entstehung nichts zu thun hat. Trägt man nämlich in Acetophenon wasserfreie Phosphorsäure in kleinen Portionen ein und kocht am Rückflusskühler, so entsteht eine schmierige Masse, aus welcher sich nach deren Destillation mittelst Aether ebenfalls Triphenylbenzol ausziehen und in schön krystallisirter Form darstellen lässt.

II. Die Einwirkung von Anilin auf Aceton bei Gegenwart von wasserfreier Phosphorsäure.

Vermischt man molekulare Mengen Aceton und Anilin, trägt in dieses Gemisch unter Abkühlung wasserfreie Phosphorsäure in kleinen Portionen ein und erhitzt dann im zugeschmolzenen Rohr etwa 2 Tage lang auf 180°, so entsteht eine dunkelgefärbte zähe Masse, aus der sich eine zwischen 200 und 220° siedende basische Flüssigkeit isoliren lässt. Die Analyse dieser Verbindung ergab bis jetzt Zahlen (C = 80.8; 81.03. H = 8.75; 9.01), die sehr annähernd auf die Formel

$$\begin{matrix} CH^3 \\ C.NC^6H^5 \\ CH^3 \end{matrix}$$

welche 81.2 C, 8.3 H und 10.5 N verlangt, stimmen. Hiernach wäre aus 1 Mol. Aceton und 1 Mol. Anilin einfach 1 Mol. Wasser ausgetreten:

$$(CH^3)^2CO + H^2NC^6H^5 = (CH^3)^2C.NC^6H^5 + H^2O.$$

Wir theilen diese letzteren Resultate als vorläufige mit und behalten uns weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand vor.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass sich unter gewissen Umständen neben der oben angeführten basischen Substanz ein schön blauer Farbstoff bildet, mit dessen Studium sowohl, als auch mit genauerer

---

denn die von dem Naphtalin bekannten Thatsachen inclusive der scharfsinnigen Speculation Gräbe's, wonach in dem Naphtalin zum mindesten zwei Benzolringe angenommen werden müssen, lassen sich auch erklären, wenn man im Naphtalin zwei in ihrer Diagonale sich schneidende Sechsecke (um uns dieses landläufigen Ausdrucks zu bedienen) annimmt. Alsdann kommt den Carboxylen in der gewöhnlichen Phtalsäure die Stellung 1 . 4 zu.

Untersuchung der übrigen Produkte, die bei Einwirkung von Anilin auf Aceton entstehen, Herr Barry im hiesigen Laboratorium beschäftigt ist.

Halle a. S., Mai 1873.

---

184. Fr. Rüdorff: Ueber die Löslichkeit von Salzgemischen.

(Vorgetragen vom Verfasser.)

Bei Untersuchung der Löslichkeit solcher Salzgemische, welche aus 2 Basen und 2 Säuren bestehen, bei welchen also eine chemische Umsetzung eintreten kann, interessirte mich zunächst die Frage, ob eine gesättigte Lösung eines Gemisches identisch ist mit der gesättigten Lösung eines Gemisches der beiden Salze, welche durch chemische Umsetzung aus jenen entstehen können, ob z. B. die gesättigte Lösung eines Gemisches von $KNO_3 + NH_4$ dieselbe Zusammensetzung zeigt wie des Gemisches von $KCl + NH_4NO_3$.

Zur Herstellung der Lösungen wurde in derselben Weise wie früher (S. 482 dieser Ber.) verfahren. Es wurde stets eine solche Menge von den beiden Salzen mit Wasser erwärmt, dass nach dem Abkühlen von jedem der Salze sich ansehnliche Mengen ausgeschieden hatten.

I. 22 Grm. NH_4Cl + 22 Grm. KNO_3 in 50 CC. Wasser.
II. 15 CC. der Lösung I. und 4 Grm. NH_4Cl.
III. 15 CC. der Lösung I, und 4 Grm. KNO_3.

In 10 Grm. der auf 14.°8 abgekühlten 3 Lösungen fand ich:

I.	1.49	Grm. Cl.	0.75	Grm.	NH_4	und	0.76 K
II.	1.48	- -	0.75	-	-	-	0.77
III.	1.49	- -	0.76	-	-	-	0.77

Die Lösungen sind also identisch. Da Chlor und Ammonium in dem Verhältniss sich vorfinden, wie sie sich zu Salmiak verbinden, so lässt sich unter der Annahme, dass nur die beiden angewandten Salze in der Lösung vorhanden sind, berechnen, dass bei 14°.8 sich in 100 Grm. Wasser lösen:

38.8 Grm. Salmiak und 34.2 Grm. Salpeter.

Versuche mit dem zugehörigen Salzgemisch von $KCl + NH_4NO_3$ ergaben:

I. 250 Grm. NH_4NO_3 + 80 Grm. KCl in 130 CC. Wasser.
II. 10 CC. der Lösung I. und 5 Grm. NH_4NO_3.
III. 10 CC. der Lösung I. und 5 Grm. KCl.

In 10 Grm. der auf 13°.0 abgekühlten Lösungen fand ich:

I.	0.676	Grm. Cl	1.220	Grm.	NH_4	und	0.553	Grm.	K.
II.	0.613	- -	1.430	-	-	-	0.356	-	-
III.	1.275	- -	0.905	-	-	-	0.749	-	-

Die Lösungen sind weder unter sich, noch mit denen des zugehörigen Salzgemisches gleich, es findet vielmehr eine gegenseitige Verdrängung der einzelnen Bestandtheile statt. Dass sich von dem letztgenannten Salzgemisch keine gesättigte d. h. eine Lösung herstellen lässt, auf welche jedes der in ihr enthaltenen Salze ohne Einwirkung ist, zeigt sich auch auf folgende Weise. Bekanntlich wird durch Auflösen eines Salzes in Wasser eine Temperaturerniedrigung bewirkt. Fügt man zu der obigen auf die Temperatur des Zimmers abgekühlten Lösung von Chlorkalium und salpetersaurem Ammon einige Gramm fein pulverisirtes Chlorkalium, so steigt die Temperatur um etwa $1^0.6$ während sie auf Zusatz von salpetersaurem Ammon um etwa $2^0.0$ sinkt. Auf die Temperatur obiger Lösungen von Chlorammonium und salpetersaurem Kali ist jedes dieser beiden Salze ohne Einfluss. Die auf Zusatz obiger Salze beobachtete Temperaturveränderung ist das Resultat zweier gleichzeitig stattfindenden Processe: das zugesetzte Salz löst sich auf, und dadurch wird die Temperatur erniedrigt, aber das sich lösende Salz verdrängt eine bestimmte Menge des andern Salzes entweder direkt oder nach einer stattgefundenen chemischen Umsetzung, durch diese Ausscheidung erhöht sich die Temperatur. Die schliesslich beobachtete Temperaturveränderung ist die Summe dieser beiden Wirkungen.

Ein ähnliches Verhalten, wie die Gemenge von Chlorammonium und salpetersaurem Kali einerseits, sowie Chlorkalium und salpetersaurem Ammon andererseits, zeigen auch die folgenden zusammengehörigen Salzpaare, von denen sich nur von dem voranstehenden Paar eine gesättigte Lösung herstellen lässt:

$$K_2SO_4 + NH_4Cl \text{ und } KCl + (NH_4)_2SO_4$$
$$K_2SO_4 + NaCl \text{ und } KCl + Na_2SO_4$$
$$KNO_3 + NaCl \text{ und } KCl + NaNO_3$$
$$NaNO_4 + NH_4Cl \text{ und } KCl + NaNO_3.$$

Es giebt indessen auch zusammengehörige Salzpaare von denen sich von keinem derselben eine gesättigte Lösung herstellen lässt. Auf solche Lösungen, welche durch Erwärmen einer bestimmten Menge Wasser mit einem sehr bedeutenden Ueberschuss beider Salze und Wiedererkaltenlassen auf die Zimmertemperatur erhalten sind, wirkt jedes der beiden angewandten Salze ein. So z. B. bewirkte in den Lösungen von $KNO_3 + (NH_4)_2SO_4$ und $K_2SO_4 + NH_4NO_3$ jedes der gelösten Salze eine Temperaturveränderung und zeigen die in der früheren Weise hergestellten 3 zusammengehörigen Lösungen der Gemische eine durchaus verschiedene Zusammensetzung, so dass in den Lösungen beider Salzpaare eine gegenseitige Verdrängung der einzelnen Bestandtheile stattfindet. Zu diesen Salzgemischen gehört ausser dem genannten noch:

$Na_2SO_4 + NH_4Cl$ und $NaCl + (NH_4)_2SO_4$
$K_2SO_4 + NaNO_4$ und $Na_2SO_4 + KNO$.

Dass sich von den weiter oben erwähnten zusammengehörigen Salzgemischpaaren wenigstens von einem derselben eine gesättigte Lösung herstellen lässt, während dieses von keinem der zuletzt angeführten Salzpaare der Fall ist, kann seinen Grund in der Schwerlöslichkeit des einen der Bestandtheile der ersteren Mischungen nicht haben, denn von dem Salzgemischpaar $K_2SO_4 + NH_3NO_3$ und $KNO_3 + (NH_4)_2SO_4$ lässt sich keine gesättigte Lösung erhalten, obwohl unter den 4 genannten Salzen das schwefelsaure Kali das überwiegend schwerlöslichste ist.

Bei den Versuchen über die Löslichkeit des Salzgemisches $K_2SO_4 + NH_4Cl$ habe ich alle 4 Bestandtheile: K, NH_4, SO_4 und Cl bestimmt. Es sind diese Bestandtheile in solchem Verhältniss vorhanden, dass wir die Existenz von nur 2 Salzen in den Lösungen anzunehmen brauchen. In den Lösungen des zugehörigen Gemisches $KCl + (NH_4)_2SO_4$ stehen die Mengen der einzelnen Bestandtheile nicht in dem Verhältniss, dass man durch die Annahme von 2 Salzen den Ergebnissen der Analyse gerecht werden könnte, es muss in diesen Lösungen die Existenz von mindestens 3 Salzen zugegeben werden.

Stellt man sich von zwei zusammengehörigen Salzpaaren Mischungen her, in denen die einzelnen Salze im Verhältniss ihrer Molekulargewichte enthalten sind, so dass also die beiden Mischungen eine durchaus gleiche quantitative Zusammensetzung besitzen, so lässt sich zeigen, dass diese Mischungen verschiedene Eigenschaften haben. Bekanntlich wird durch Auflösen der Salze in Wasser die Temperatur erniedrigt. Löst man von beiden der so eben genannten, fein pulverisirten Salzgemische gleiche Gewichtsmengen in gleichen Wassermengen von derselben Temperatur auf, so ist die dadurch bewirkte Abkühlung eine erheblich verschiedene. So sank z. B. die Temperatur beim Auflösen in 50 CC. Wasser von

6 Grm. der Mischung ($KNO_3 + NH_4Cl$) um $8^0.3$
6 - - - ($KCl + NHNO_3$ - $7^0.0$.

Dieser Versuch gewinnt aber deshalb an Interesse, da sich durch denselben zeigen lässt, dass bei dieser Auflösung das eine Salzgemisch eine Umsetzung erfährt, während das andere Salzgemisch ungeändert bleibt. Ueberlässt man nämlich diese beiden Lösungen der freiwilligen Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur und trocknet nachher die erhaltenen Salze über Schwefelsäure im luftleeren Raume vollständig, so sinkt die Temperatur durch Auflösen in 50 CC. Wasser von gewöhnlicher Temperatur durch

6 Grm. der Mischung ($KNO_3 + NH_4Cl$) um $8^0.4$
6 - - - $KCl + NH_4NO_3$ - $8^0.35$,

da bei Versuchen mit andern Gewichtsmengen dieser und ähnlicher

Salzgemische sich entsprechende Resultate herausstellten, so folgt hieraus, dass sich beim Auflösen das eine dieser Salzgemische (im obigen Beispiel das zweite) in das andere umsetzt.

Eine solche Umsetzung des einen Salzgemisches wird noch durch folgenden Versuch bestätigt. Ich habe oben erwähnt, dass in der gesättigten Lösung des Salzgemisches von KNO_3 und NH_4Cl. durch Zusatz des einen wie des anderen Salzes keine Temperaturveränderung bewirkt wird, während dieses in der entsprechenden Lösung des zugehörigen Gemisches KCl und NH_4NO_3 der Fall ist.

Stellt man sich von diesen beiden Salzgemischen gesättigte Lösungen her, theilt jede Lösung in 4 Theile und fügt zu jedem Theil eines der 4 Salze im fein gepulverten Zustande, so ändert sich die Temperatur der Lösung von

1)	KNO_3	und	NH_4Cl	durch	KNO_3	um $0^0.0$
2)	-	-	-	-	NHCl	- $0^0.0$
3)	-	-	-	-	KCl	- $+0^0.6$
4)	-	-	-	-	NH_4NO_3	- $-0^0.5$
5)	NH_4NO_3	und	KCl.	-	KNO_3	- $0^0.0$
6)	-	-	-	-	NH_4Cl	- $0^0.0$
7)	-	-	-	-	KCl	- $+0^0.8$
8)	-	-	-	-	NH_4NO_3	- $-1^0.3$.

Wie oft ich diese Versuche auch wiederholt habe, die Qualität der Temperaturveränderung war stets dieselbe und es ist wohl der Schluss berechtigt, dass in den Lösungen von $KCl + NH_4NO_3$ eine Umsetzung in $KNO_3 + NH_4Cl$ erfolgt ist, die Lösungen also mit diesen letzteren Salzen gesättigt sind.

Schliesslich erwähne ich noch, dass bei der Bestimmung des Ammoniaks — Kochen der mit Aetzkali versetzten Lösung und Auffangen des überdestillirenden Ammoniaks in titrirter Schwefelsäure — namentlich bei Gegenwart von Metallsalzen, die alkalische Flüssigkeit beim Kochen heftig stösst. Dieses Stossen habe ich dadurch völlig vermieden, dass ich die Flüssigkeit nicht durch direktes Feuer, sondern durch Einleiten von Wasserdampf kochte, eine Methode, die sich auch bei anderen Gelegenheiten als sehr zweckmässig empfiehlt bisher aber wenig in Anwendung gebracht ist.

185. F. Beilstein und A. Kuhlberg: Ueber Trinitro-Naphtaline.

(Eingegangen am 17. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Gelegentlich unserer Versuche über partielle Reduction von Dinitro-Naphtalin beobachteten wir im rohen Dinitro-Naphtalin die Gegenwart eines fremden Körpers, der durch seine grosse Löslichkeit in kaltem Benzol leicht isolirt werden konnte. Leider gelang es nicht, trotz der verschiedensten Behandlungsweisen, den Körper von constantem Schmelzpunkt zu erhalten. Mehrfach wurde derselbe bei 96,5[1]) beobachtet, doch führten die Analysen zu keiner befriedigenden Formel. Gefunden (im Mittel von 8 gut unter sich übereinstimmenden Analysen) C = 48,3; H = 2,4 während Trinitro-Naphtalin C = 45,6; H = 1,9 und Dinitro-Naphtalin C = 55,0; H = 2,8 enthält.

Genau denselben Körper hat bereits Laurent[2]) beobachtet und als Nitronaphtaléise $C_{20}H_{11}(NO_2)_3$ beschrieben. Der in schönen gelben Nadeln krystallisirende Körper ist offenbar ein durch Lösungsmittel nicht zu trennendes Gemenge. Ausser in Benzol löst er sich auch in Eisessig, Chloroform und heisser roher Salpetersäure sehr leicht.

Wahrscheinlich meint A. d'Aguiar[3]) denselben Körper, wenn er von einer neuen (dritten) Modification des Dinitro-Naphtalins spricht. Um die Natur dieser Verbindung zu ergründen beschlossen wir Trinitro-Naphtalin darzustellen, aber dabei von jeder der beiden Modificationen für sich auszugehen. Da nun A. d'Aguiar[4]) sich schon früher Versuche in dieser Richtung vorbehalten hatte, so konnten wir unsere Resultate erst nach dem Erscheinen von d'Aguiar's Abhandlung veröffentlichen. Den gesuchten Körper haben wir dabei nicht erhalten, dafür aber ergänzen unsere Beobachtungen diejenigen d'Aguiar's auf eine sehr bemerkenswerthe Weise.

Während d'Aguiar auf die beiden Dinitro-Naphtaline rauchende Salpetersäure entweder in zugeschmolzenen Röhren oder anhaltend in der Siedehitze einwirken lässt, fanden wir es viel bequemer ein Gemisch von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure anzuwenden. Doch muss Quantität und Stärke der Säuren passend regulirt werden, da sonst leicht Tetranitro-Naphtalin entsteht. Am besten wendet man auf 1 Theil Dinitro-Naphtalin 5 Theile rauchende Salpetersäure und 5 Theile concentrirter Schwefelsäure an und erhält das Gemenge einige Minuten lang im Sieden.

Auf diese Weise geht β-Dinitro-Naphtalin (Schmelzpunkt 170°) sehr leicht in β-Trinitro-Naphtalin über, das durch seine geringe

---

[1]) Zeitschr. f. Chem. 1872, 211.
[2]) Gmelin, Handb. VII. (1), 87.
[3]) Diese Berichte V, 371.
[4]) Diese Berichte II, 221.

Löslichkeit in Alkohol leicht charakterisirt ist. Schön krystallisirt erhält man den Körper aus nicht zu wenig roher Salpetersäure in der Siedehitze. Schmelzpunkt 213° (215° Laurent; 218° d'Aguiar). Es ist dies die bekannte, bereits von Laurent beobachtete und von ihm β-Trinitro-Naphtalin benannte Verbindung.

Durch anhaltendes Kochen von α-Dinitro-Naphtalin (Schmelzpunkt 211°) mit rauchender Salpetersäure erhielt d'Aguiar α-Trinitro-Naphthalin, das aus Alkohol in sägeförmig geordneten Blättern krystallisirt und bei 122° schmilzt.

Eine davon scharf unterschiedene Modification, die wir γ-Trinitro-Naphtalin nennen, entsteht wenn man α-Dinitro-Naphtalin mit dem oben erwähnten Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure behandelt. Man fällt mit Wasser und krystallisirt wiederholt aus roher Salpetersäure um. Je langsamer die Krystallisation erfolgt, um so schöner werden die Krystalle.

γ-Trinitro-Naphtalin krystallisirt aus roher Salpetersäure in prächtigen, stark glänzenden, hellgelben Blättchen. Beim Krystallisiren aus rauchender Salpetersäure, worin es erheblich leichter löslich ist, erhält man glänzende, vierseitige Tafeln. Aus Alkohol schiesst der Körper in salmiakähnlichen Büscheln von Krystallnadeln an. Unter dem Mikroskop erscheinen die Krystalle als dicke Spiesse mit starker Längsstreifung. — Schmelzpunkt 147°.

Es lösen bei 18,5° 1000 Theile

Aether	Petroleum-Benzin (Siedepunkt 100°)	CS_2	$CHCl_3$	C_2H_6O (90pCt.)	C_6H_6 (kryst.)
3.84	0.005	0.249	6.39	1.12	10.52

Die auffallende Thatsache, dass sich α-Dinitro-Naphtalin ganz anders gegen rauchende Salpetersäure verhält, als gegen ein Gemisch dieser Säure und concentrirter Schwefelsäure, während doch β-Dinitro-Naphtalin in beiden Fällen einerlei Produkt giebt, veranlasste uns, vor der ausführlichen Publikation, unsere Resultate, nebst einer Probe γ-Trinitro-Naphtalin, Hrn. d'Aguiar zu übersenden. Letzterer theilte uns freundlichst mit, dass er unseren Körper auch bereits beobachtet hatte, dass aber derselbe bei Einwirkung von blosser Salpetersäure nur vereinzelt auftritt. Hr. d'Aguiar hat inzwischen unsere Beobachtungen wiederholt und darüber eingehend berichtet [1]). Seine Angaben stimmen mit den unsrigen völlig überein. Hr. d'Aguiar schrieb uns, dass unsere Probe γ-Trinitro-Naphtalin genau bei derselben Temperatur schmilzt, wie das von ihm bereitete. Die erhebliche Differenz zwischen der von uns (147°) und der von ihm (154°) beobachteten Temperatur ist also nur durch die verschiedene Natur der benutzten Thermometer bedingt. d'Aguiar fand

[1]) Diese Berichte V, 897.

weiter, dass die Nitrirung der Dinitro-Naphtaline mit unserem Säuregemisch ohne alle künstliche Erwärmung vor sich geht, sobald man die beiden Säuren nach einander auf die Dinitro-Naphtaline giesst.

Nimmt man die doppelte Menge des Säuregemisches, ersetzt darin die gewöhnliche Schwefelsäure durch rauchende, und lässt die Einwirkung einige Stunden lang in der Siedehitze fortdauern, so entstehen leicht Tetranitro-Naphtaline. Aus α-Dinitro-Naphtalin wurde so das durch seine ausserordentlich geringe Löslichkeit ausgezeichnete α-Tetranitro-Naphtalin d'Aguiar's[1]) erhalten.

---

186. Henry E. Armstrong: Untersuchungen über Isomerie-Verhältnisse in der Phenolreihe.

(Mittheilung aus dem Laboratorium der *London Institution*; eingeg. am 19. Mai.)

Da doch in neuerer Zeit vielfach nach dieser Richtung hin zu arbeiten angefangen wird, so mag es mir gestattet werden, eine kurze Beschreibung meiner neuesten Versuche über diesen Gegenstand zu geben, welche bis jetzt wohl allgemein blos aus einem kurzen, zum Theil unrichtigen Referat[2]) bekannt sein dürften; zugleich auch den Weg anzudeuten, wohin ich sie noch fortzusetzen beabsichtige.

Derivate des β-Dinitrophenols.

Es werden Chlor-, Brom und Jod-β-Dinitrophenol dargestellt und zwar durch direkte Einwirkung der betreffenden Halogene auf β-Dinitrophenol — ersteres aber bei Gegenwart von Fünffachchlorantimon, wogegen letzteres unter gleichzeitiger Anwendung von Quecksilber-Oxyd geschah.

Das Chlor-β-Dinitrophenol ist wohl mit dem Dubois'schen, bei 81° schmelzenden Dinitrochlorphenol identisch. Das Ansehen, sowie die Zusammensetzung der Salze (es wurden die Natron-, Kali-, Ammon- und Barytsalze dargestellt und analysirt) ist im Allgemeinen vollständig mit den von Dubois und Anderen angegebenen Beschreibungen in Uebereinstimmung zu bringen, nur sei bemerkt, das dem Kalisalz eine entschieden dunklere, mehr carmoisinrothe Färbung zukommt, wie nach meiner Erfahrung dem direkt aus Chlorphenol dargestellten Chlordinitrophenol. Die mehrmals aus Wasser und auch nachher aus Alkohol umkrystallisirte Verbindung schmolz immer bei ungefähr 88°, auch nachdem sie in warmer Salpetersäure aufgelöst, mit Wasser ausgefällt und aus Wasser umkrystallisirt worden war.

---

[1]) Diese Berichte V, 874.
[2]) Diese Berichte VI, 76.

Das Etylsalz schmolz bei 56°, wogegen nach Petersen's Angabe das aus dem Dubois'schen Chlordinitrophenol dargestellte Ethylsalz bei 54 bis 55° schmilzt.

Hiernach ist es wohl mindestens sehr wahrscheinlich, dass die von mir erhaltene Verbindung mit der Dubois'schen identisch ist, es sollen aber gelegentlich grössere Quantitäten davon dargestellt und dieses noch strenger bewiesen werden.

Das Brom-β-Dinitrophenol ist eine bei 106° schmelzende, aus heissem Wasser in feinen hellgelben Nadeln sich abscheidende Verbindung. Dessen Kalksalz ist in heissem Wasser sehr leicht, aber in kaltem Wasser sehr schwer löslich; es bildet feine, seidenglänzende orangegelbe Nadeln, welche lufttrocken acht Moleküle Krystallwasser enthalten. Das Kalisalz stellt entweder feine orangegelbe Nadeln oder flache prismatische Krystalle dar, welche in heissem Wasser leicht, in kaltem aber sehr schwer löslich sind, es enthält ein Molekül Krystallwasser. Durch Bromirung und nachherige Nitrirung des Phenols erhielt Körner ein angeblich bei 78° schmelzendes Bromdinitrophenol, welches augenscheinlich das Analogon des Dubois'schen Chlordinitrophenols ist. Hiermit aber ist das aus β-Dinitrophenol erhaltene Brom-β-Dinitrophenol unzweifelhaft isomer.

Das Jod-β-Dinitrophenol schmilzt bei 113° und scheidet sich aus der heissen wässerigen Lösung in Gestalt feiner, kurzen, gelben Nadeln ab. Dessen Kalisalz bildet prachtvolle, schwerlösliche carmoisinrothe Nadeln, welche in der Lösung suspendirt, das Licht metallisch grün, sowohl als nach anderen Richtungen gesehen goldgelb zurückwerfen.

Ich beabsichtige das Studium des Brom- und Jod-β-Dinitrophenols fortzusetzen.

Bromdinitrophenol aus Trinitrophenol.

Durch gelindes Erwärmen eines Gemisches von Brom, Wasser und Trinitrophenol habe ich ein Bromdinitrophenol erhalten, welches nach dem Schmelzpunkt und Zusammensetzung, Aussehen und Verhalten des Kalksalzes zu urtheilen mit dem Brom-α-Dinitrophenol, welches zuerst von Laurent aus Brom und α-Dinitrophenol dargestellt wurde, identisch ist.

Bekanntlich ist das von Stenhouse aus Trinitrophenol dargestellte Chlordinitrophenol (schmilzt angeblich bei 103°) von mir[1]) als mit dem aus α-Dinitrophenol und Chlor entstehenden Chlordinitrophenol isomer beschrieben. Nun aber hat Petersen eben diese Angabe in Zweifel gezogen[2]); nach ihm soll bei der Einwirkung des Chlorjod auf Trinitrophenol das bei 111° schmelzende Chlordinitrophenol ent-

[1]) Journal of the Chemical Society. X. 96.
[2]) Diese Ber. VI. 869.

stehen, zugleich aber geringere Mengen des bei 81° schmelzenden Isomeren. Aus eigner Beobachtung kann ich auch diese von ihm entdeckte Bildung des Dubois'schen Chlordinitrophenols bestätigen, aber über die Natur des Hauptproduktes möchte ich mich einstweilen nicht aussprechen, bis ich es gründlich untersucht habe, was anzufangen mir erst vor Kurzem möglich wurde, und zugleich auch das vergleichende Studium der aus den Mono- und Dichlorphenolsulphon-Säuren erhaltenen [1]) Nitrirungsprodukte beendigt habe.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich noch bemerken, dass meine Hauptbestrebungen sich jetzt dahin richten, die Sulphonsäuren, welche aus substituirten Benzolen und Phenolen vermittelst Schwefelsäure und Chlorhydroschwefelsäure SO_3HCl respective erhalten werden, worüber ich bekanntlich schon einige vorläufige Angaben gemacht habe, vergleichend zu studiren.

Jodirte Nitrophenole.

Ausser einzelnen Angaben Körner's ist fast gar nichts über diese Körperklasse bekannt. Ich habe nun um so eher deren Studium aufgenommen, da es mir höchst wahrscheinlich erschien, dass sich doch werthvolle Erfahrungen einsammeln lassen würden, entnähme man eine strenge Vergleichung besonders der physikalischen Eigenschaften der correspondirenden gechlorten, gebromten und jodirten Nitrophenole. Im Folgenden mögen meine bis jetzt gemachten Beobachtungen kurz beschrieben werden.

Jod-α-Dinitrophenol wurde aus α-Dinitrophenol, Jod und Quecksilberoxyd nach der schönen Methode von Hlasiwetz und Weselsky dargestellt. Aus einer heissen, wässrigen Lösung umkrystallisirt bildet es lange, haarfeine, citronengelbe Nadeln, welche bei ungefähr 106° schmelzen. Es wurden eine Anzahl Salze dargestellt, welche an anderem Orte beschrieben werden sollen; nur sei erwähnt, dass das Kalisalz prachtvolle rothe, monokline Tafeln bildet, welche sich gewöhnlich sägenförmig an einander reihen; es ist dieses Salz ein besonders charakteristisches. Nach Körner ist das von ihm aus α-Dinitrophenol, Jod und Jodsäure erhaltene Joddinitrophenol eine bei 114° schmelzende Verbindung, welche aus heissem Wasser in fast farblosen, farnkrautartigen Blättchen krystallisirt. Offenbar war sein Produkt stark mit unangegriffenem α-Dinitrophenol verunreinigt.

Durch die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Diazodinitrophenol habe ich ein Joddinitrophenol gewonnen, welches denselben Schmelzpunkt wie das Jod-α-Dinitrophenol besitzt; es haben seine Salze dieselbe Zusammensetzung wie diejenigen des Jod-α-Dinitro-

[1]) Journal of the Chemical Society. X. 16 und 95.

phenols, auch sind sie im Aussehen nur daran zu unterscheiden, dass das Kali- und Kalksalz eine bräunliche Färbung zeigen, welche wohl durch Spuren noch anhängender harziger Beimengungen bedingt wird.

Es bestätigt somit diese Beobachtung die Angabe Faust's, wonach durch die Einwirkung der Salzsäure auf Diazodinitrophenol dasselbe Chlordinitrophenol gewonnen wird wie aus α-Dinitrophenol und Chlor.

Aus den zwei isomeren Mononitrophenolen ist es mir bis jetzt nicht gelungen, die betreffenden Monojodnitrophenole nach der Methode von Hlasiwetz und Weselsky darzustellen. Obschon die berechnete Menge Jod angewandt wurde, so bildete sich doch in beiden Fällen das Dijodinitrophenol, und es blieb ein Theil des Nitrophenols unangegriffen.

Es sind diese zwei Dijodnitrophenole schon von Körner beschrieben worden, und ich kann seine Beobachtungen darüber bestätigen.

Ein Versuch, die monojodirte Verbindung aus dem flüchtigen Nitrophenol vermittelst Jod und Jodsäure darzustellen, lieferte auch bei 97—98° schmelzendes Dijodnitrophenol. Es lassen sich, wie es scheint, aus dem Orthojodphenol Körner's die zugehörigen Mono- und Dinitrojodphenole erhalten, aber meine Versuche hierüber sind noch nicht zu Ende geführt.

Schliesslich bemerke ich noch, dass die Phenolparasulphonsäure sich dem Jod (und Quecksilberoxyd) gegenüber ebenso verhält, wie dem Brom gegenüber; es entsteht hauptsächlich Dijodphenolsulphonsäure, obschon blos die zur Bildung der monojodirten Säure nöthige Menge angewandt wird.

---

187. Heinr. Baumhauer: Ueber das natürliche System der chemischen Elemente.

(Eingegangen am 20. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Es ist in neuerer Zeit vielfach das Bestreben hervorgetreten, die chemischen Elemente nach der Grösse ihrer Atomgewichte zu ordnen und so ein natürliches System derselben herzustellen. Man ging dabei von der alten Beobachtung aus, dass die verwandten Elemente, nach der Grösse ihres Atomgewichtes geordnet, gewisse constante Differenzen der Atomzahlen zeigen. Die Art und Weise, wie die Elemente nach steigenden Atomgewichten geordnet wurden, ist bei den einzelnen Chemikern, die sich hiermit beschäftigten, eine verschiedene. Mendelejeff und Lothar Meyer ordneten die Elemente in Vertikal- resp. Horizontalreihen, ich selbst habe die Atomgewichte in eine in der Ebene construirte Spirale eingeschrieben. Ich glaube,

dass eine spiralförmige Anordnung, weil sie an keiner Stelle abgebrochen ist, die natürlichere ist, und habe dieselbe in der Ebene gezeichnet, um die Grösse der einzelnen Atomgewichte direkt mit der Entfernung der betreffenden Elemente vom Wasserstoff als Centrum vergleichen zu können. Das Nähere hierüber findet man in meiner Broschüre: „Die Beziehungen zwischen dem Atomgewichte und der Natur der chemischen Elemente, Braunschweig 1870."

Ich würde allerdings jetzt nach weiterem Nachdenken und nach neueren Erfahrungen einzelnen Elementen eine etwas andere Stellung geben, als ich es damals gethan, allein ich glaube, dass dies das Wesen der Sache nicht berührt [1]). Ebenso wenig kann man meiner Anordnung Willkühr zum Vorwurfe machen, denn die scheinbare Willkühr weicht immer mehr der Gesetzmässigkeit, je mehr neue Thatsachen auftreten, und je eingehender man sich mit einer Sache beschäftigt. Ein neues und besonders ein natürliches System kann nicht mit einemmal vollkommen sein.

Diese Bemerkung möchte ich mir Herrn L. Meyer's Kritik meiner Anordnung gegenüber erlauben. Ich bin bereit, Herrn Meyer zuzugeben, dass man die Spirale um einen Cylinder herumschreiben könnte; besser wäre es jedenfalls, statt des Cylinders einen Kegel zu wählen und den Wasserstoff an die Spitze desselben zu setzen. Einstweilen scheint mir aber die Spirale in der Ebene vollkommen zu genügen. Natürlich und nicht künstlich, wie Hr. Mendelejeff glaubt, ist die spiralförmige weil kontinuirliche Anordnung ohne Zweifel. Doch glaube ich daran festhalten zu müssen, dass man gewisse Gruppen von Elementen mit fast gleichen Atomgewichten wie z. B. Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Chrom oder Platin, Iridium und Osmium nicht ohne weiteres zerreissen darf. Sie scheinen mir auch im System zusammenzugehören, und ich habe versucht, in meiner oben erwähnten Broschüre darüber näheren Aufschluss zu geben. Auch scheint es mir immer noch, als gäbe es gewisse Uebergangs- oder Zwischenglieder, welche nicht mit anderen Elementen z. B. Chlor, Brom und Jod oder Schwefel, Selen und Tellur, die gleichsam in geschlossenen Reihen auftreten, dieselbe Bedeutung haben. Zu diesen Zwischengliedern, welche auch auf oder zwischen den Ringen der Spirale gleichsam eine Mittelstellung einnehmen, rechne ich u. a. das Bor.

Eine Thatsache, welche bei Vergleichung der Atomgewichte der nach unserem System geordneten Elemente mit den zugehörigen spezifischen Gewichten sofort in's Auge fällt, ist die, dass bei den gleich-

---

[1]) So würde ich z. B. unter das Palladium in die zweitfolgende Reihe direkt das Platin und auf die Spirale unter das Silber das Quecksilber setzen. Dadurch würde das System an Einfachheit und Wahrheit gewinnen.

sam eine homologe Reihe bildenden ähnlichen Elementen beide in gleicher Richtung wachsen. Als Beispiele mögen dienen:

	Atomgewicht.	spez. Gewicht.
S	32	2.045
Se	79.5	4.808
Te	128	6.244
Cl (flüssig)	35.5	1.38
Br (flüssig)	80	2.98
J (fest)	127	4.94
Cu	63.5	8.94
Ag	108	10.46
Hg	200	13.55
Mg	24	1.743
Zn	65.2	6.915
Cd	112	8.57
C (Graphit)	12	2.25
Si (graphitähnlich)	28	2.49
Sn	118	7.29
P	31	1.84
As	75	5.728
Sb	122	6.697
Bi	210	9.823
Be	9.3	2.1
Al	27.4	2.67

So viel steht fest, dass man bei der Aufstellung eines natürlichen Systemes der Elemente diesen Fingerzeig, welchen uns die wachsenden spezifischen Gewichte entschieden ähnlicher Elemente geben, nicht unbeachtet lassen darf. Um so mehr muss eine vereinzelte Ausnahme, welche sich in der Reihe der Alkalimetalle zeigt, auffallend erscheinen.

	Atomgewicht.	spez. Gewicht.	
Li	7	0.594	
Na	23	0.97223	Gay-Lussac und Thénard.
K	39.1	0.865	
Rb	85.4	1.516	
Cs	133	?	

Man sieht, dass das spez. Gewicht des Kaliums, anstatt grösser, kleiner ist, als dasjenige des Natriums. Ausser Gay-Lussac und Thénard bestimmte noch H. Schröder das spezifische Gewicht des

Natriums und fand dasselbe = 0 985. Immerhin erschien es mir interessant, die spez. Gewichte des Natriums und Kaliums noch einmal zu bestimmen. Ich gelangte hierbei zu folgenden Resultaten:

	Bestimmung I.	Bestimmung II.
Natrium	bei $13.5^0 = 0.9735$	bei $10^0 = 0.9743$
Kalium	bei $13^0 = 0.8750$	bei $18^0 = 0.8766$

Die für das Natrium gefundenen Zahlen stimmen unter sich und mit derjenigen von Gay-Lussac und Thénard ziemlich gut überein, die für das Kalium gefundenen hingegen weichen schon in der zweiten Dezimale von derjenigen genannter Forscher ab. Jedenfalls machen Natrium und Kalium wirklich eine Ausnahme von der sonst allgemein auftretenden Regel. Ob die Ursache hiervon vorzugsweise oder ausschliesslich auf Seiten des Natriums oder Kaliums zu suchen sei, lässt sich nicht wohl entscheiden, ebensowenig wie man einstweilen wenigstens einen sicheren Grund für die vorliegende Abweichung aufzufinden im Stande ist.

---

188. E. Mulder: Ueber Metallderivate und Structurformel von Cyanamid.

(Eingegangen am 21. Mai; verl. in d. Sitzg. von Hrn. Oppenheim.)

Früher[1]) wurde mitgetheilt, dass bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Bromacetylharnstoff kein Hydantoïn entsteht. Auch beim Erhitzen von Bromacetylharnstoff mit Alkohol in einer geschlossenen Röhre entsteht kein Hydantoïn, und findet also die folgende Reaction nicht statt:

$$NH_2.CO.NH.CO.CH_2Br = HBr + NH.CO.NH.CO.CH_2.$$

Wie bekannt wird Glucoluril durch Salzsäure decomponirt in Hydantoïn und Harnstoff:

$$\underbrace{C_4H_6N_4O_2}_{\text{Glucoluril.}} + H_2O = C_3H_4N_2O_2 + CH_4N_2O.$$

Synthese von Glucoluril kann also leiten zur Synthese von Hydantoïn. Ziemlich allgemein wird für Glucoluril die Structurformel:

$$NH_2 \quad CO \cdot NH\text{--}CO\text{--}CH_2\text{--}NH\text{--}CN$$ gegeben.

Geht man aus von dieser Formel, dann ist die Synthese von Glucoluril möglich durch Einwirkung von Bromacetylharnstoff auf Cyanamid (angenommen, dass dieser letztere Körper wirklich ist $CN\text{--}NH_2$, wie der Name ausdrücken soll):

---

[1]) Diese Berichte V, 1011.

$$NH_2 \cdots CO \cdots NH \cdots CO \cdots CH_2Br + CN \cdots NH_2 = HBr + NH_2 \cdots CO \cdots NH \cdots CO \cdots CH_2 \cdots NH \cdots CN.$$

Bei dieser Reaction scheint jedoch kein Glucoluril zu entstehen. Wir erlangten jedenfalls bei Einwirkung von Bromacetylharnstoff und Cyanamid (dargestellt durch Einwirkung von NH_3 auf $BrCN$) mit Aether bei 105° einen in kaltem Wasser wenig auflöslichen, gallertartigen Körper.

Ist Cyanamid $CN \cdots NH_2$, so sollte wahrscheinlich 1 H substituirbar sein und also z. B. die Verbindung $CN \cdots NHAg$ bestehen, welche leichter auf Bromacetylharnstoff einwirken könnte.

Fügt man zu Cyanamid, in wässeriger Auflösung, Silbernitrat, so entsteht ein schön gelber Niederschlag, und das Filtrat giebt mit Ammoniak noch mehr davon. Auch kann Cyanamid präcipitirt werden mit einer ammoniakalischen Auflösung von Silbernitrat, da die gelbe Verbindung in Ammoniak wenig auflöslich ist.

Der gelbe Niederschlag, erlangt durch Silbernitrat und Hinzufügung von etwas Ammoniak, wurde nach Reinigung mit Wasser getrocknet, hernach in Aether decomponirt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt und das Filtrat auf einem Wasserbad eingedampft. Zurück blieb eine farblose Flüssigkeit, die beim Stehen unter einem Exsiccator bald krystallinisch wurde, ganz wie es der Fall mit Cyanamid. Also enthält der gelbe Körper Cyanamid oder ist ein Silbersubstitut dieses Körpers.

Zur Analyse wurde einer Auflösung von Cyanamid eine ammoniakalische Auflösung von Silbernitrat (I) und einer Auflösung von Cyanamid eine Auflösung von Silbernitrat ohne Ammoniak (II) hinzugefügt.

Die folgenden Zahlen wurden erhalten:

	I	II	$CN_2 . Ag_2$ fordert.	$CN_2 . HAg$ fordert.	$CN_2H_2 . A_2O$ fordert.
Kohlenstoff	4.8	4.7	4.6	8.0	4.3
Wasserstoff	0.1	0.1	0.0	0.6	0.7
Stickstoff	11.5	—	10.9	18.7	10.2
Silber	—	82.9	84.3	72.4	78.8

Für die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung wurde jedesmal etwas mehr wie ein Gramm der Verbindung verbraucht. Das Cyanamid scheint sehr wenig eines andern Körpers, vielleicht Dicyandiamid zu enthalten (Silberdicyandiamid enthält viel weniger Silber, denn es ist $C_2N_4H_3Ag$). Die gelbe Verbindung ist ohne Zweifel CN_2Ag_2. Sind in dem Körper CN_2H_2, Cyanamid genannt, 2H substituirbar durch 2Ag, so ist wahrscheinlich, dass dieser Körper nicht ist $N \equiv C \cdots NH_2$, wie der Name Cyanamid ausdrückt, sondern $C \begin{matrix} = NH \\ = NH \end{matrix}$, und die Silberverbindung also: $C \begin{matrix} = NAg \\ = NAg \end{matrix}$ Adoptirt man doch die Formel $N \equiv C \cdots NH_2$, so sollte nicht zu verstehen sein,

warum 2H substituirt werden. Die gelbe Verbindung entsteht auch, wenn Cyanamid im Ueberschuss vorhanden ist. Man scheint demnach annehmen zu müssen, dass der Körper CN_2H_2 symmetrisch construirt ist nach der Formel $C\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}$ Der Name Cyanamid ist dann wohl für diese Combination schwer zu behalten, denn dieser gilt bloss für $CN\cdots NH_2$, welche nicht zu bestehen scheint; man könnte z. B. dafür Cardimid oder Carbodiimid gebrauchen.

Die Umsetzung von Carbodiimid in Guanidin ist nun sehr verständlich:

$$C\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix} + NH_3 = C\begin{matrix}NH\\\cdots NH_2\\NH_2\end{matrix}.$$

Auch z. B. die Verbindung von Carbodiimid und Glycocoll zu Glucocyamin (ein substituirtes Guanidin):

$$C\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix} + \begin{matrix}CO\cdots HO\\CH_2\cdots NH_2\end{matrix} = \begin{matrix}C\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}\\NH\cdots CH_2\cdots CO\cdots HO.\end{matrix}$$

$CH_2Br.CO.HO$ und Guanidin sollen ohne Zweifel Glucocyamine (oder Glycocyamidine) geben können. Weiter die Umsetzung in Harnstoff:

$$C\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix} + H_2O = CO\begin{matrix}NH_2\\\cdots NH_2\end{matrix}$$

Merkwürdig ist, dass eine wässerige Auflösung von Harnstoff, mit NaHO alkalisch gemacht, einen leicht gelben Niederschlag mit Silbernitrat giebt.

Auch die Umsetzung von Carbodiimid in Dicyandiamid ist nun leicht zu erklären.

$$\begin{matrix}NH\cdots C\cdots NH\\NH\cdots C\cdots NH\end{matrix} \text{ geben: } NH\cdots C\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}C\cdots NH.$$

Silbercarbodiimid hat folgende Eigenschaften. Es ist gelb, amorph, unauflöslich in Wasser, wenig auflöslich in Ammoniak. Verdünnte Salpetersäure löst es auf, durch Ammoniak wird es wieder gefällt. Wird bei der Auflösung in Salpetersäure Potasche hinzugefügt, so wird Silbercarbodiimid wieder gebildet, selbst bei Anwesenheit von Potasche im Ueberschuss, womit es ohne merkbare Decomposition gekocht werden kann. Auch Cyanamid kann mit verdünnter Potasche einige Zeit erhitzt werden, und giebt nach Hinzufügung von Salpetersäure bis zu saurer Reaction und hernach von Silbernitrat, die gelbe Verbindung. Durch Licht wird es nicht decomponirt. Es kann erhitzt werden bis 220° ohne decomponirt zu werden. Erhitzt in der Flamme in einem

Proberöhrchen verpufft es und Silber bleibt zurück, während der Geruch nach Cyan leicht wahrnehmbar ist. Die Decomposition findet also statt nach der Gleichung:

$$C\begin{cases}N\,Ag\\N\,Ag\end{cases} = 2\,Ag + N + CN.$$

Mit $CH_3.Br.CH_2Br$, $CH_3.CH.Br_2$, $CH_3.CO.Br$ u. s. w. sind durch $C.2NAg$ und $C.2NH$, ohne Zweifel eine Reihe von neuen Combinationen zu bilden. Ich bin augenblicklich beschäftigt mit der Einwirkung von Aethylenbromid.

Carbodiimid wird in wässriger Auflösung nicht praecipitirt durch Cupridsulfat, wohl aber nach Hinzufügung von Ammoniak; es entsteht ein schwarzer Niederschlag, unauflöslich in einem Ueberschuss von Ammoniak. Sublimat giebt eine Trübung, mit Potasche einen farblosen Niederschlag.

Kreatin giebt mit Silber keine gelbe (und mit Kupfer keine schwarze) Verbindung wie Carbodiimid. Man hat also darin kein Mittel, um zu wissen, ob Verbindungen entstanden sind durch Vereinigung von Körpern mit Carbodiimid. Glucoluril jedoch bildet, wie bekannt, eine schwach gelbe Silberverbindung $C_4\,H_4\,Ag_2\,.\,N_4\,O_2$. Obwohl diese Farbe von geringem Einfluss auf die Structurformel sein kann, so soll man in der Formel:

$$NH_2 - - CO - - NH - - CO - - CH_2 - - NH - - CN,$$

wohl Cyanamid: $NH_2.CN - - H$ erkennen, und jetzt vielleicht geneigt sein, für Glucoluril die Formel zu nehmen:

$$NH_2 - - CO - - NH - - CO - - CH_2 - - N = = C = = NH.$$

Es ist jedoch noch nicht bewiesen, dass Glucoluril eine offne Kette ist, und, obwohl dies unwahrscheinlich, könnte dieser Körper sein:

$$\begin{array}{c} C\begin{cases}NH_2\\NH\end{cases} \\ CO - - N - - CH_2 \\ NH - - CO \end{array}$$

Hydantoin verbindet sich aber nicht mit Cyanamid (bei Anwesenheit von etwas Ammoniak) zu Glucoluril (auch dies macht wahrscheinlich, dass Glucoluril eine offene Kette ist). Dabei entsteht in kleineren Quantitäten ein anderer Körper.

Utrecht, 2. Mai 1873.

189. R. Siemens: Ueber die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Essigschwefelsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 20. April; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Von den Sulfosäuren leiten sich bekanntlich Chloride ab, die durch geeignete Reduction in Thioverbindungen übergeführt werden können. Für Sulfosäuren, die sich von organischen Säuren ableiten, sind solche Umwandelungsprodukte nur sehr wenig untersucht worden. Aus der Sulfobenzoesäure haben Hübner und Upmann die Thihydrobenzoësäure dargestellt[1]). Für die Substanzen aus der Klasse der Fettkörper liegt nur eine höchst unbestimmte Angabe von C. Vogt vor[2]), nach welcher das Chlorid der Essigschwefelsäure durch Reduktion in Thiacetsäure übergeführt werden könne. Die Bildung der Thiacetsäure durch diese Reaction erschien nun wenig wahrscheinlich. Nach allen Analogien sollte vielmehr Thioglycolsäure gebildet werden. Dies war um so mehr anzunehmen, als Carius seine Thioglycolsäure, welche er durch Einwirkung von Kaliummonochloracetat auf eine concentrirte wässrige Lösung von Kaliumsulfhydrat dargestellt hatte[3]), durch Oxydation in Essigschwefelsäure umwandeln konnte[4]). Zur Aufklärung der in Rede stehenden Reaktionen wurde nun die nachfolgende Untersuchung unternommen.

Wenn man essigschwefelsaures Natrium (1 Molekül) und Phosphorpentachlorid (2 Moleküle) in Wechselwirkung bringt, so tritt die Reaction in der Kälte nicht ein; beim gelinden Anwärmen wird die Masse flüssig, und die Reaktion verläuft unter ruhigem Sieden. Dabei treten Salzsäuredämpfe auf, während schwefelige Säure nicht beobachtet wurde. Bei der Destillation des Produktes gehen zuerst Phosphortrichlorid und Phosphoroxychlorid über, jedoch tritt schon bei 130° Zersetzung ein. Da es mir zunächst darauf ankam, die Bildung der Thioglycolsäure aus dem Chloride der Essigschwefelsäure nachzuweisen, so wurde das ganze Rohprodukt einer Reduction durch Wasserstoff *in statu nascenti* (aus Zinn und Salzsäure) unterworfen. Die Reaktion war, offenbar der Phosphorverbindungen wegen, heftig; auch entwickelte sich nach einiger Zeit beim Kochen Schwefelwasserstoff unter gleichzeitigem Auftreten von Essigsäure, was seinen Grund in dem weiteren Einwirken des Wasserstoff's auf die gebildete Thioglycolsäure zu haben schien, wie denn auch die Thioglycolsäure und viele ihrer Salze sich durch Kochen unter Auftreten von Schwefel-

---

[1]) Zeitschrift für Chemie 1870, 291.
[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie 119, 158.
[3]) Zeitschrift für Chemie 1862, 632.
[4]) Annalen der Chemie und Pharmacie 124, 43.

wasserstoff zersetzen [1]). Das Kochen wurde deshalb ausgesetzt, der Inhalt des Kolbens mit Wasser verdünnt und nach dem vollständigen Ausfällen des Zinns durch Schwefelwasserstoff im Wasserbade verdunstet. Es restirte ein saurer Syrup, der in Wasser gelöst und mit Bariumcarbonat neutralisirt wurde, um dadurch auch die Phosphor- und phosphorige Säure zu entfernen. Die filtrirte Lösung dieses Bariumsalzes zeigte die characteristischen Reactionen der Thioglycolsäure. Mit Silbernitrat entstand ein weisser, am Licht sich rasch verändernder und beim Kochen unter Bildung von Schwefelsilber sich schwärzender Niederschlag. Mit neutralem Bleiacetat erhielt ich eine weisse in vielem Wasser unlösliche Fällung des Bleisalzes. Letzteres schien am geeignetsten zur Reindarstellung. Es wurde deshalb die Lösung mit neutralem Bleiacetate ausgefällt und der Niederschlag nach dem sorgfältigen Auswaschen bei 100° getrocknet. Die Analyse ergab 69.5 pCt. Blei. Die Formel

$$\left.\begin{array}{l} CH_2 . S \\ \vdots \\ CO \ . O \end{array}\right\} Pb$$

verlangt 69.7 pCt. Die Verbindung kann demnach als ein Bleisalz der Thioglycolsäure angesehen werden, aber es erscheinen hier beide Atome Wasserstoff durch Metalle vertretbar, was Carius, meines Wissens, bei der von ihm dargestellten Thioglycolsäure nicht beobachtet hat.

Um auch die Natur des Chlorides der Essigschwefelsäure, von welchem C. Vogt keinerlei Angaben macht, kennen zu lernen, befreite ich das aus denselben Mengenverhältnissen von essigschwefelsaurem Natrium und Phosphorpentachlorid, wie beim ersten Male, erhaltene Produkt durch Rectificiren und Fractioniren im Vacuum von den Phosphorverbindungen. Ich erhielt eine wasserhelle, farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit, die im Bunsen'schen Vacuum bei einem Quecksilberstande von 645^{mm} zwischen 130 und 135° überdestillirte. Die auftretende Salzsäure und das Entstehen von Phosphortrichlorid liessen eine gleichzeitig stattgefundene substituirende Wirkung des Phosphorpentachlorides vermuthen, wie das Hr. Prof. Kekulé zuerst bei Gelegenheit der Einwirkung desselben auf Salicylsäure beobachtet hat [2]). Die Analyse rechtfertigte diese Voraussetzung. Es wurden folgende analytische Daten gewonnen:

	I.	II.
C	11.28	10.90
H	0.43	0.53
Cl	50.62	—
S	15.05	—

[1]) Annalen d. Chemie u. Pharm. 124, S. 51. Jahresbericht der Chemie 15, 294
[2]) Jahresbericht der Chemie 15. 298.

Diese Zahlen sprechen für die Formel:

$$\begin{array}{l} CHCl.SO^2Cl \\ | \\ CO.Cl \end{array}$$

Für diese berechnet sich:

C	11.35
H	0.47
Cl	50.35
S	15.13
O	22.70
	100.00

Eine andere Menge auf dieselbe Weise dargestellt, jedoch einmal mehr rectificirt, zeigte nach dieser letzten Rectification einen etwas höheren Chlorgehalt:

	I.	II.
C	10.36	—
H	0.52	—
Cl	52.32	51.58
S	14.24	—

Als die reine Verbindung mit Zinn und Salzsäure zusammengebracht wurde, war die Reaktion bei weitem nicht so heftig, als vorher in Gegenwart der Phosphorverbindungen. Ich stellte diesmal das Bariumsalz der Thioglycolsäure dar, welches nur schwierig in mikroskopischen den Wandungen des Gefässes anhaftenden Krystallen sich ausscheidet. Die Analyse (60,65 pCt. Barium) spricht ihm ebenfalls die Formel zu:

$$\left.\begin{array}{l} CH_2.S \\ | \\ CO\ .O \end{array}\right\} Ba = 60.35 \text{ pCt. Ba}$$

Merkwürdig ist das Verhalten des von mir dargestellten Chlorides zu Wasser. Bringt man es mit demselben zusammen, so erwärmt es sich, es entwickelt sich reine Kohlensäure, die Substanz löst sich zum grösseren Theile auf, und es bleibt schliesslich ein weisser in Wasser unlöslicher, durch das Eingreifen desselben aufgelockerter Körper zurück, der ganz das Verhalten und die Eigenschaften des von Kolbe (Lehrbuch der organischen Chemie Bd. II, S. 758) beschriebenen Trichlormethylsulfonchlorid's: $CCl_3.SO_2.Cl$ zeigt. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und wird aus ersterem durch Wasser wieder gefällt. Trocken ist er campherartig leicht flüchtig und lässt sich sublimiren. Der Schmelzpunkt wurde bei 137° gefunden. Der Erstarrungspunkt zwischen 135 und 136°. (Kolbe's Verbindung schmilzt bei 135°). Auch die Analyse spricht für die Identität der beiden:

gefunden:
Cl 65.12
S 14.87
berechnet für die Formel $CCl_3 . SO_2Cl$:
Cl 65.13
S 14.67

Das Wasser, welches diese Reaktion hervorgebracht, gab mit Bariumcarbonat neutralisirt, beim Verdampfen mikroskopische dem essigschwefelsauren Baryt ähnliche Krystalle, als welche sie sich auch durch die Analyse auswiesen. Es wurde an Barium in ihnen gefunden

I.	II.
49.67 pCt.	49.85 pCt.

Theorie: 49.81 pCt.

Um einigermassen einen Einblick in diese Zersetzung des Chlorides mit Wasser zu gewinnen, bestimmte ich auch die Kohlensäure. 0.612 Grm. entwickelten 0.0425 CO_2, welche Zahlen annähernd dafür sprechen, dass der sechste Theil des Kohlenstoffs als CO_2 entweicht. Die vorliegenden Thatsachen lassen noch nicht zu, diese Zersetzung mit Sicherheit zu deuten. Betrachtet man die von mir dargestellte Verbindung als eine einheitliche Substanz, wofür der einigermassen constante Siedepunkt und die Analyse stimmen, so lässt sich die Umsetzung durch folgende empirische Gleichung ausdrücken:

$$3\begin{matrix} CHCl . SO_2 . Cl \\ | \\ CO . Cl \end{matrix} + 3H_2O = 2\begin{matrix} CH_2 . SO_2 . OH \\ | \\ CO . OH \end{matrix} + CCl_3 . SO_2 . Cl + CO_2 + 5HCl$$

Vielleicht ist indess die von mir untersuchte Substanz trotz des anscheinend constanten Siedepunktes, und obgleich die Analyse Zahlen für die aufgestellte Formel liefert, nur ein Gemenge der drei möglichen Produkte:

1.	2.	3.
$\begin{matrix} CCl_2 . SO_2 . Cl \\ | \\ CO . Cl \end{matrix}$	$\begin{matrix} CHCl . SO_2 Cl \\ | \\ CO . Cl \end{matrix}$	$\begin{matrix} CH_2 . SO_2 Cl \\ | \\ CO . Cl \end{matrix}$

Dann lässt sich die Zersetzung vielleicht so deuten, dass das ganz gechlorte Produkt (1) unter dem Einflusse eines Molekül's Wasser so zerfällt, dass Trichlormethylsulfonchlorid, Kohlensäure und nascirender Wasserstoff (2 Atome) entstehen, und durch den Einfluss der letzteren aus Nr. 2 HCl und das nicht substituirte normale Chlorid (Nr. 3) entstehe, welches letztere dann mit einer weiteren Menge Wassers Essigschwefelsäure regenerirt.

Es war schliesslich noch von Interesse zu versuchen, ob nicht durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf essigschwefelsaures

Natrium das normale nicht substituirte Chlorid zu erhalten sei. Die Reaction verlief jedoch nicht in der gewünschten Richtung; es schien sich vielmehr ein Anhydrid gebildet zu haben. Ich habe indess diesen Gegenstand bis jetzt nicht weiter verfolgt[1]).

---

190. Henry E. Armstrong: Ueber die Einwirkung der Schwefel-Säure auf substituirte Aniline.

(Mittheilung aus dem Laboratorium der *London Institution.*)

(Eingegangen am 20. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bezugnehmend auf eine in der vorletzten Nummer dieser Berichte (VI, S. 344) veröffentlichte vorläufige Mittheilung des Herrn Georg A. Smyth über die Sulfosäuren der Methylaniline möchten vielleicht folgende Bemerkungen einiges Interesse beanspruchen.

Schon vor zwei Jahren habe ich Versuche über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Aethylanilin veranlasst. Es wurde gerade wie bei der Darstellung der Sulfanilsäure verfahren und zu drei Theilen rauchender Schwefelsäure tropfenweise zwei Theile Aethylanilin zugesetzt und darauf das Ganze erwärmt bis Schwefelsäure andauernd entwickelt wurde. Nach dem Abkühlen trug man die Reactionsmasse in Wasser ein, wobei sich Krystalle abschieden, deren Menge nach längerem Stehen sich schwer vermehrte. Nach gehöriger Reinigung ergaben sich diese bald als die reine Sulfanilsäure zu erkennen, und da die bei der Einwirkung auftretenden Gase sich unabsorbirt durch Brom leiten liessen, mithin kein Aethylen entstanden war, hatte sich also die Reaction nach etwa folgender Gleichung vollzogen:

$$N\begin{cases}C_6H_5\\C_2H_5\\H\end{cases} + 2H_2SO_4 = N\begin{cases}C_6H_4(HSO_3)\\H\\H\end{cases} \begin{matrix}\\+C_2H_5HSO_4\\+H_2O\end{matrix}$$

Kurz vor dem Erscheinen obengenannter Mittheilungen hatte ich in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Provost ähnliche Versuche mit dem Dimethylanilin, welches wir dem Hrn. Spiller verdanken, angestellt. Wir erhielten dabei ein Barytsalz, welches sich aus der heissgesättigten wässerigen Lösung in schönen weissen, seidenglänzenden Nadeln ausschied, und welches bei der Analyse Zahlen gab, die mit der Formel

$$N\begin{cases}CH_4(SO_3Ba)\\CH_3\\CH_3\end{cases} + 1\tfrac{1}{2}OH_2$$

gut übereinstimmten. Der Versuch hat ergeben: in dem lufttrocknen

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie 168, 280.

Salz 9.14 und 8.87 pCt. Wasser und 23.21 pCt. Barium; es werden verlangt: 9.15 pCt. Wasser und 23.18 pCt. Barium. Es enthielt das trockene Salz 25.23 pCt. Barium; nach der Theorie sollte es 25.51 pCt. Barium enthalten. Es ist dieses wohl dasselbe Salz, welches Herr Smyth beschreibt [1]).

Von der weiteren Verfolgung dieses Gegenstandes sind wir natürlich abgestanden, bemerken möchte ich aber, dass bei mir jetzt Versuche im Gange sind, welche die Untersuchung der aus den Brom- und Nitranilinen entstehenden Sulfosäuren bezwecken, wobei hauptsächlich darauf hingezielt wird, zu den daraus zu erhaltenen Phenolderivaten zu gelangen und sie mit den direkt aus Phenol dargestellten zu vergleichen.

Schliesslich mag noch eine Beobachtung, bei deren Verfolgung eine weite Reihe von interessanten Resultate sich zu ergeben verspricht, beschrieben werden. Bekanntlich hat Griess zuerst gezeigt, dass bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Diazoverbindungen Sulfosäuren erhalten werden; Kekulé und Leverkus aber haben erst dieser Beobachtung die richtige Deutung verliehen, indem sie bewiesen, dass die aus dem Diazobenzol erhaltene Säure mit dem direkt aus Phenol dargestellten Phenoldisulfosäure identisch sei; es bildet sich wohl zuerst die Phenolmonosulfosäure, welche bei weiterer Einwirkung der Schwefelsäure in Disulfosäure übergeht. Es wird sich unzweifelhaft diese Reactionsart verallgemeinern lassen. Zuerst habe ich diese Vermuthung in Gemeinschaft mit Hrn. Prevost bei dem Diazoderivat der Sulfanilsäure probirt, da es mir daran gelegen war zu wissen, ob die Phenoldisulfosäure, deren Entstehung zu erwarten war, mit der bekannten identisch oder isomer sei. Als die Diazoverbindung in rauchende Schwefelsäure eingetragen wurde, löste sie sich ruhig auf, und es entwickelte sich nur wenig Gas; nachdem eine Zeit lang auf ungefähr 50° erwärmt worden war, fand plötzlich eine stürmische Gasentwicklung statt, welche aber nur einige Secunden andauerte, und bei Anwendung von der aus etwa 50 Grm. Sulfanilsäure erhaltenen Diazoverbindung nebst einem gleichen Gewichte Schwefelsäure stieg dabei die Temperatur bis auf 130°. Jetzt wurde die Masse in Wasser gegossen und mit kohlensaurem Baryt behandelt. Auf diese Weise erhielten wir ein Salz, welches von dem aus Phenol dargestellten phenoldisulfosulfinsauren Baryt nicht zu unterscheiden war; auch wurde die Identität der aus Sulfanilsäure

---

[1]) Bei dieser Gelegenheit möchte ich einen Irrthum berichtigen, der sich in dem Referat über meine Versuche über die Einwirkung des Natriums auf Anilin findet. Es heisst (diese Berichte VI. S. 149) „Methylamin wird selbst bei 155° nur wenig angegriffen von Natrium und Aethylamin ganz und gar nicht". Statt Methyl- und Aethyl-amin sollte es heissen: Methyl- und Aethyl-anilin.

mit der aus Phenol dargestellten Disulfosäure durch Vergleichung der Kalisalze weiter bewiesen.

Wir beabsichtigen diese Beobachtung zu verfolgen und untersuchen zunächst das Verhalten des Diazoderivats der mit der Sulfanilsäure isomeren Säure und der Diazoderivate der drei isomeren Amidobenzoësäuren, woraus voraussichtlich die Bildung von drei isomeren Oxybenzoësulfosäuren zu erwarten steht.

---

191. C. Bender: Die Beziehungen zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in Gasen und deren Molekulargewicht.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Die Physik lehrt uns eine Beziehung kennen zwischen der Schallgeschwindigkeit in gasförmigen Körpern und deren Dichtigkeit.

Erstere wird nämlich gefunden, wenn man die Expansivkraft der Luft oder des betreffenden Gases mit dem Verhältniss der Wärmecapacitäten bei constantem Volumen und bei constantem Druck (1.41) multiplicirt, das Produkt durch die Dichte des Gases dividirt und aus dem Quotienten die Quadratwurzel zieht.

Bedeutet P die Expansivkraft des Gases, K den Coefficienten 1.41 aus specifischer Wärme bei constantem Druck durch specifische Wärme bei constantem Volumen, δ das specifische Gewicht des Gases, so drückt die Formel

$$u = \sqrt{\frac{K.P}{\delta}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad \text{I.}$$

die Schallgeschwindigkeit in dem betreffenden Gase aus. P und δ sind in dieser Formel Funktionen des Druckes und der Temperatur, welche in inniger Beziehung zu einander stehen.

Denken wir uns, ein anderes Gas von dem specifischen Gewicht δ' habe unter sonst gleichen Umständen die gefundene Schallgeschwindigkeit

$$u_{,} = \sqrt{\frac{K.P}{\delta'}} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad \text{II.}$$

so ergeben I. und II.

$$u : u_{,} = \sqrt{\delta'} : \sqrt{\delta} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad \text{III.}$$

oder die Schallgeschwindigkeit in verschiedenen Gasen ist der Quadratwurzel aus dem Dichten derselben umgekehrt proportional.

Hierbei muss noch bemerkt werden, dass nach Dulongs Untersuchungen der Coefficient K für alle Gase der nämliche ist.

Nach der Avogadro'schen Hypothese sind die Dichten verschiedener Gase ihren Molekulargewichten proportional, und so erhalten wir den Satz:

Die Schallgeschwindigkeit in verschiedenen Gasen ist der Quadratwurzel aus den Molekulargewichten umgekehrt proportional.

Die verschiedenen Methoden, welche seither zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in Gasen dienten, waren mehr dazu bestimmt, die Grösse der Wellenlänge zu finden. Die Frage nach der Dichtigkeit der Gase kam erst in zweiter Linie und diente mehr zur Controle als zum Zielpunkt des Versuches. Dieses ist aber für den Chemiker der wichtigste Punkt. Gehen wir die Geschichte der Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in Gasen durch, so treten uns sehr vereinzelt Versuche entgegen, welche etwas für den Chemiker Verwerthbares leisten. Hierin mag wohl auch der Grund liegen, warum bis jetzt Vorschläge und Andeutungen, die Schallgeschwindigkeit in Gasen als Mittel zu deren Molekulargewichtsbestimmung zu verwenden, vollständig fehlen. Die schönen Untersuchungen Kundt's[1]), welche einer verhältnissmässig neueren Zeit angehören, setzen nun auch den Chemiker in den Stand, dieses ausführen zu können, und sehr wahrscheinlich wird es auch gelingen, dampfförmige Körper in den Kreis der Betrachtung zu ziehen. Theilweise ist letzteres schon geschehen, jedoch nur bei sehr leichtflüchtigen Körpern.

Hat man eine mit irgend einem Gase gefüllte, an beiden Enden verschlossene, etwa 1 Meter lange Glasröhre, spannt dieselbe in der Mitte ein und streicht mit Hülfe eines nassen Tuches von der Mitte nach dem Ende hin, so wird die Röhre in longitudinale Schwingungen versetzt, gleichzeitig schwingt aber auch die Luft oder das Gas innerhalb der Röhre mit. Die Bewegung der Luft oder des Gases können wir fixiren, wenn wir vor dem Einfüllen und Abschmelzen Lycopodiummehl in die Röhre gebracht haben. Es entsteht alsdann eine bestimmte Anzahl Staubfiguren im Innern der Röhre, aus deren Anzahl man die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in dem betreffenden Gase ermitteln kann. Angenommen, es hätten sich bei einem Versuche mit obiger Anordnung in der Röhre 16 Staubfiguren gebildet, so wäre die Schallgeschwindigkeit in dem betreffenden Gase 16mal so klein, als in dem Glase, aus welchem die Röhre besteht. Hat man verschiedene Röhren aus demselben Glase mit verschiedenen Gasen gefüllt, so lässt sich bei jeder Röhre das Verhältniss der Schallgeschwindigkeit von dem Gase zu Glas bestimmen. Die Vergleichung dieser Verhältnisszahlen liefert das Verhältniss der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in den betreffenden Gasen.

Würden wir jede dieser Röhren anstatt in der Mitte an einem Punkte einspannen, welche um $\frac{1}{4}$ der ganzen Röhrenlänge von einem Endpunkte entfernt ist, so erhielten wir in jedem Falle die Octave

[1]) Pogg. Ann. CXXXV, S. 337.

des vorher gefundenen Tones; die Anzahl der Staubfiguren würde sich in diesem Falle verdoppeln. Die auf diese Weise von Kundt angestellten Versuche ergaben:

Eingeschlossenes Gas.	Anzahl der Staubfiguren.
Luft	32
Kohlensäure	40
Leuchtgas	20
Wasserstoff	9
Aetherdampf	über 50.

Die Schallgeschwindigkeit in den betreffenden Medien steht zu diesen Zahlen im umgekehrten Verhältniss, die Quadratwurzel aus den Dichten respective Molekulargewichten derselben, im directen Verhältniss zu diesen Zahlen.

Aetherdampf fügt sich diesem Gesetze weniger gut, es muss jedoch bemerkt werden, dass der Versuch bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen wurde, wobei selbstverständlich der Aetherdampf noch nicht die Eigenschaft eines Gases angenommen hatte. Will man überhaupt diese Zahlen mit einander vergleichen, so ist es nöthig, dass man unter denselben Bedingungen operirt. Innerhalb kleiner Temperaturgränzen werden sie zwar immer untereinander vergleichbar sein, sollte jedoch die Methode bei der Dampfdichtebestimmung Anwendung finden, so müssten auch höhere Temperaturen berücksichtigt, respective Reductionen auf 0° durchgeführt werden. Da die Schallgeschwindigkeit mit dem Drucke, unter welchem ein Gas steht, sich nicht ändert [1]), so berechnet sich die Fortpflanzungsgeschwindigkeit u_t bei t° aus derjenigen u_0 bei 0° aus der Formel

$$3) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad u_t = u_0 \sqrt{1 + \alpha t}$$

wo α den Ausdehnungscoefficient der Gase bedeutet. Ein weiterer zu berücksichtigender Factor wäre die Veränderlichkeit der Schallgeschwindigkeit in festen Körpern mit der Temperatur. Da die Dichtigkeit der festen Körper mit der Temperatur sich nicht bedeutend ändert, und da mit dem Wachsen der Temperatur auch die Elasticität zunimmt, so bleibt der Einfluss der Temperatur, wenn es sich nur um bei gewöhnlicher Temperatur bestehende Gase handelt, aus dem Kreis der Betrachtung. Soll jedoch die Kundt'sche Methode zur Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles auf gasförmige Dämpfe ausgedehnt werden, so wären in dieser Richtung noch Versuchsreihen anzustellen.

Die Anwendung vollständig geschlossener Röhren wäre bei Dampfdichtebestimmungen fast in den meisten Fällen unzulässig, denn wie

[1]) Pogg. Ann. CXXXV, S. 560.

wollte man eine sehr heisse Röhre durch Reiben bequem in longitudinale Schwingungen versetzen, wie wollte man weiter eine, für den Versuch nothwendige, gleichmässige Temperatur in der ganzen Röhre fortwährend erhalten? Für diese Fälle müsste der Kundt'sche Doppelapparat[1]) in Anwendung kommen, der auch in Bezug auf akustische Versuche grössere Vortheile[2]) bietet. Die Beschreibung dieses Apparates selbst gehört nicht hierher, ebenso kann man hier kaum etwas anderes als fundamentale Grundzüge erwarten. Manches mag vielleicht hierdurch problematisch erscheinen, jedoch wird sich das Urtheil von dem Augenblick an ändern, von welchem man in den geistigen Besitz der Originalarbeiten von Kundt und anderen Gelehrten[3]) gekommen ist.

Eine Zusammenstellung der bis jetzt bekannten Schallgeschwindigkeiten verschiedener Gase mit den Molekulargewichten derselben wird die praktische Verwerthbarkeit des Gesetzes, welches durch die Formel III. dargestellt ist, beweisen:

Name	Molekularformel	Molekulargewicht	$\sqrt{\text{Molek.-gewicht}}$	Schallgeschwindigkeit	$\sqrt{\text{Moloc.}} : \sqrt{H_2}$	Schallgesch. v. ... : Wasserstoff
Luft	—	—	—	1092′	—	—
Sauerstoff .	O_2	32	5.65	1040′	4 : 1	1 : 4
Wasserstoff	H_2	2	1.41	4164′	—	—
Kohlensäure	CO_2	44	6.63	858′	4.7 : 1	1 : 4.8
Kohlenoxyd	CO	28	5.29	1107′	3.7 : 1	1 : 3.7
Stickoxydul	N_2O	44	6.63	859′	4.7 : 1	1 : 4.7
Aethylengas	C_2H_4	28	5.29	1030′	3.7 : 1	1 : 4.0

Die Versuche stimmen in der That sehr gut mit der Theorie; auch wenn dieses nicht so ganz der Fall wäre, würde man doch die Schallgeschwindigkeit bei der Molekularbestimmung der Gase und derjenigen Körper, welche bei nicht besonders hoher Temperatur flüssig sind, verwerthen können, denn man greift erst dann zu physikalischen Hülfsmitteln, wenn die empirische Formel einer Substanz durch die Analyse festgestellt ist und die Molekularformel, welche ein Vielfaches der empirischen Formel ist, ermittelt werden soll. Hierzu sind aber selten ganz absolut genaue Dampfdichtebestimmungen erforderlich.

---

[1]) Pogg. Ann. CXXXV, S. 358.
[2]) Tyndall, „Der Schall", S. 246.
[3]) Pogg. Ann. CXXXVIII, S. 497.

192. Fr. Roderburg: Ueber Oxycymol und Thiocymol.

(Aus dem chem. Institut der Universität Bonn, mitgetheilt von Aug. Kekulé.)

(Eingegangen am 31. Mai.)

Dass aus Kampfercymol durch Verschmelzen der Cymolsulfonsäure mit Kalihydrat ein phenolartiger Körper, das Cymophenol, dargestellt werden kann, ist vor einiger Zeit im hiesigen Laboratorium von Pott nachgewiesen und gleichzeitig auch von Hugo Müller beobachtet worden. Man weiss andrerseits, dass bei Einwirkung von Schwefelphosphor auf Kampfer neben Cymol eine phenolartige Schwefelverbindung erzeugt wird, die Flesch vor Kurzem als Thiocymol oder Cymolsulfhydrat beschrieben hat. In neuester Zeit endlich haben Kekulé und Fleischer[1]) das von Claus schon beobachtete Produkt der Einwirkung von Jod auf Kampfer näher untersucht und als einen phenolartigen Körper, als Oxycymol erkannt; sie halten es für identisch mit dem Pott'schen Cymophenol und weisen nach, dass es bei Behandeln mit Schwefelphosphor neben gewöhnlichem Cymol auch ein Thiocymol liefert, welches in allen Eigenschaften mit dem aus Kampfer direkt gebildeten und von Flesch untersuchten Thiocymol übereinstimmt.

Es schien vom theoretischen Gesichtspunkt aus von Interesse die aus Cymol dargestellten Oxy- und Thioderivate mit den aus Kampfer direkt bereiteten zu vergleichen, und es wurde deshalb einerseits versucht, das aus Kampfer dargestellte Thiocymol in die entsprechende Oxyverbindung umzuwandeln, und es wurde andrerseits aus Cymol sowohl das Oxy- als auch das Thioderivat dargestellt und letzteres mit dem aus Kampfer gewonnenen Thiocymol verglichen.

Zur Umwandlung des Thiocymols in Oxycymol schien Schmelzen mit Kalihydrat der geeignete Weg. Da indessen bis jetzt eine Umwandlung einer Schwefelverbindung in die entsprechende Sauerstoffverbindung in dieser Weise noch nicht beobachtet worden ist, und da das Thiocymol immerhin ein etwas schwer zu beschaffender Körper ist, so wurden zunächst mit Thiobenzol einige Vorversuche angestellt. Nach einer grossen Anzahl von Schmelzversuchen gelang es, die günstigsten Versuchsbedingungen zu ermitteln und eine geeignete Methode zur Trennung des Phenols von dem noch unveränderten Thiophenol aufzufinden. Die Ausbeute an Phenol war zwar stets ziemlich gering, aber es wurden doch aus 10 Gm. Thiophenol 2½ Gm. festes Phenol vom richtigen Siedepunkt erhalten. Die Möglichkeit Thioverbindungen durch Schmelzen mit Kalihydrat in Oxyverbindungen umzuwandeln ist also nachgewiesen. Schmelzversuche mit Thiocymol gaben bis jetzt keine entscheidenden Resultate. Der sichere Nachweis, dass so

[1]) Sitzung der Niederrhein. Gesellschaft. 15. März 1873.

Oxycymol gebildet wird, konnte bis jetzt nicht geführt werden, er wird sich indessen wohl erbringen lassen, wenn erst charakteristische Reaktionen für das Oxycymol bekannt sein werden, oder wenn grössere Mengen von Thiocymol verarbeitet werden können.

Die Umwandlung des Cymols in Thiocymol wurde in zwei verschiedenen Weisen ausgeführt. Zunächst wurde das Cymol nach der von Pott angegebenen Methode, also durch Verschmelzen der Sulfonsäure mit Kalihydrat, in Oxycymol umgewandelt, und dieses mit Schwefelphosphor destillirt. Neben gewöhnlichem Cymol entstand ein Thioderivat, welches in Geruch und Siedepunkt mit dem Thiocymol von Flesch übereinstimmte und durch Bildung und Eigenschaften der charakteristischen Metallverbindungen, namentlich des Quecksilber- und Silbersalzes und der Doppelsalze mit Quecksilberchlorid und Silbernitrat, als völlig identisch mit diesem erkannt werden konnte. Dann wurde weiter Cymolsulfonsäure durch Behandeln ihres Kalisalzes mit Phosphorchlorid in Cymolsulfonchlorid übergeführt und dieses durch nascirenden Wasserstoff reducirt. So konnten mit Leichtigkeit grosse Mengen eines Cymolsulfhydrats erhalten werden, welches sich ebenfalls als völlig identisch mit dem aus Kampfer dargestellten Thiocymol erwies.

Diese Versuche beweisen, dass in der Cymolsulfonsäure und in dem Oxy- und Thiocymol, die aus ihr erhalten werden können, die unorganischen Gruppen denselben Ort einnehmen, wie der Sauerstoff und der Schwefel in dem aus Kampfer direkt darstellbaren Oxycymol und Thiocymol.

---

183. Arnold Heintz: Ueber Athmung und Binnenluft der Zuckerrüben.

(Eingegangen am 1. Juni.)

Chlorophyll, das pflanzliche Assimilationsorgan, setzt Sonnenlicht um in chemischen Stoffwechsel: aus Kohlensäure und Wasser werden unter Sauerstoffausscheidung die zum Aufbau des Pflanzenkörpers nöthigen Substanzen innerhalb des von Chlorophyllkörnern grünenden Protoplasma erzeugt, in erster Linie die Kohlehydrate; das Feld der Chlorophyllthätigkeit haben wir vornehmlich in den isolirten Blattoberflächen zu suchen. Berücksichtigt man, dass hierbei die Volumina der aufgezehrten Kohlensäure und des ausgeschiedenen Sauerstoffs nach Boussingault[1]) gleich sind, so möchte man wohl diesen Stoffumsatz so ausdrücken:

[1]) Compt. rend. 1867 durch bot. Untersuchungen von N. J. C. Müller, Heidelberg 1872. I.

$$x\,CO_2 + x\,H_2O = x\,C\,(x - y)\,H_2O + y\,H_2O + x\,O_2.$$

Ist z. B. $x = 6$ und $y = 1$, so haben wir Amylum, wenn $x = 6$ und $y = 0$, so haben wir Glycose[1]).

Möglicherweise betheiligt sich bei der Assimilation die Chlorophyllsubstanz stofflich selbst in der Art, dass stickstoffhaltige Nebenproducte ausgeschieden werden. Auch dürften die von der Wurzel aus aufgetriebenen Kalisalze bei diesen Vorgängen von wesentlichem Einfluss sein.

Wenn nun auch Stärkebildung als normale Funktion des Chlorophylls anzusehen ist, so darf dennoch die vom Chlorophyll geleistete Arbeit nicht nach dem in irgend einem Augenblick gerade vorhandenen Amylum bemessen werden. Den Diffusionsgesetzen folgend wandert die Stärke weiter, bald ihre chemische Natur bewahrend, bald übergehend in Cellulose, Zucker, Pflanzenfette etc. „Die in einem gegebenen Moment vorfindliche Quantität von Stärke ist die Differenz zwischen der erzeugten Quantität und dem aus den Chlorophyllkörnern unterdessen wieder abgeflossenen, entfernten Theil;“ „um die Stärke erzeugende Thätigkeit des Chlorophylls für die Pflanze zu messen, müsste man daher alle diese Substanzen in Anschlag bringen“ [2]), ausserdem aber noch den durch die Athmung bedingten fortwährenden Verschleiss assimilirter Stoffe berücksichtigen. Der chemische Eintritt des atmosphärischen Sauerstoffs in die Stoffe der lebenden Pflanzenzelle wird nach Garreau und Sachs ausschliesslich Athmung genannt und steht dem Assimilationsprocess — der Kohlensäureaufnahme — diametral gegenüber; mit Recht vergleicht Dutrochet die athmende Pflanze mit kaltblütigen Thieren, mit Insekten und Sachs den Sauerstoff „mit der Feder eines Uhrwerks, deren Spannkraft die Theile in Bewegung setzt.“

Bei der wachsenden Pflanze ist die Ausscheidung von Sauerstoff natürlich bei weitem überwiegend; wenn jedoch die Kohlensäureaufnahme unterbrochen wird, tritt die Athmung deutlich in den Vordergrund, sie nimmt O ein und giebt CO_2 aus, bei normaler Ausgleichung wohl ziemlich gleiche Volumina — abgesehen von Zersetzungen, bei denen Oxydationsprodukte ärmer an Sauerstoff als die Kohlensäure entstehen und im Pflanzenkörper verbleiben.

Bereits 1779 entdeckte Ingenhouss, dass Wurzeln, Blüthen, Früchte beständig CO_2 bilden und aushauchen. Die Respiration als langsame Verbrennung lässt sich vortrefflich beobachten an der Zuckerrübenwurzel, wenn in der Ruhezeit vom Herbst zum Frühjahr die Ernährung sistirt ist. Die Zuckerrübe erfüllt als zweijährige Pflanze

---

[1]) Siehe auch A. Bayer, diese Ber. III, S. 67.

[2]) Julius Sachs, Handbuch der Experimental-Physiologie der Pflanzen, Leipzig 1865, X u. XI. Abhandlung.

gewissermassen die Bestimmung, den während der ersten Vegetationsperiode in den unterirdischen Reservestoffbehältern aufgespeicherten Rohrzucker für das zweite Jahr zu überwintern. Wenn dann im Frühjahr der neue Trieb unter Stärkebildung emporschiesst, so ist er gleichsam sein eigner Parasit, bis neue grüne Pflanzentheile die vom Winterschlaf unterbrochene Assimilation wieder aufnehmen.

Erwägt man nun, dass der Rohrzucker die Hauptmasse der Trockensubstanz einer Rübenwurzel ausmacht, und dass die Kohlehydrate als das natürliche Heizmaterial für den pflanzlichen Athmungsprocess anzusehen sind, so ist die in den Rübenwurzeln vorfindliche Kohlensäure, wenn nicht insgesammt, so doch zum grössten Theil als ein normales Zersetzungsprodukt des Zuckers erklärt. Die zum Zwecke der Zuckerfabrikation eingemieteten Rüben setzen als lebende Organismen die Athmung in den Mieten beständig fort (es sei denn, dass sie erfrieren oder anderweitig verderben). Diesen Vorgang machte ich zum Gegenstand einiger qantitativen Versuche und benutzte einen ähnlichen Apparat wie Fleury und Sachs[1]).

Eine unten durch Quecksilber gesperrte, oben behufs Ventilation mit doppelt durchbohrtem Kork versehene Glocke enthielt die Versuchsrüben, welche auf einer flachen, die Quecksilberoberfläche deckenden Glasschale ruhten. Der Rübenbehälter stand in einer dunklen Ecke bei durchschnittlich und möglichst gleichmässig 10° C. der umgebenden Luft. Jeden Tag wurde ca. 10 Stunden lang vollkommen trockene, von CO_2 befreite Luft durchgesaugt und das von den Rüben abziehende H_2O und die CO_2 in Chlorcalcium- und Kaliapparaten gewogen. Uebrigens verblieb die Hauptmenge des ausgedunsteten Wassers in der Glocke und hielt durch Absorption eine geringe Menge CO_2 fest, was indess nicht zu vermeiden war. Von analytischen Belegen beschränke ich mich, nur folgendes Resultat eines durch 30 Tage fortgeführten Versuches anzuführen.

Rüben vor dem Versuch (auf 0.5 gr. genau)	4400 gr.
Gewichtszunahme (in atm. O bestehend)	25.2
	4425.2
Rüben nach dem Versuch	4330.5
Ausgeschiednes H_2O	60.4
Ausgeschiedene CO_2	43.3
	4425.2

Das im Cl_2 Ca-Rohr aufgefangene Wasser betrug *in summa* 2.435, pro Tag durchschnittlich 0.0812, die gewogene Kohlensäure in

[1]) Sachs, Physiologie, S. 271.

Summa 34.287, pro Tag durchschnittlich 1.1429. In der Miete *en miniature* verblieben 58gr. Wasser. Cl_2 Ca- und KHO-Vorlagen wurden täglich gewogen.

Vergleichen wir das experimentelle Resultat mit der Theorie: In der Athmung verbrennt der Rohrzucker mit atmosphärischem Sauerstoff unter Wasserausscheidung zu Kohlensäure:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + 12O_2 = 11H_2O + 12CO_2.$$

$12CO_2$ ist gefunden zu 34.39; hieraus berechnet sich $12O_2$ zu 24.9 (gef. 25.2). Da die grossen Wägungen nicht genauer als auf 0.5 gr. gemacht werden konnten, so halte ich die erzielte Uebereinstimmung für genügend und glaube ferner, dass bei normal aufbewahrten Rüben die ausgeathmete Kohlensäure einen directen Rückschluss auf verbrauchten Rohrzucker gestattet. So berechnet sich der durch die Versuchsrüben (4400g) binnen 30 Tagen verbrannte Zucker auf 22.2 gr. also rund 0.5 pCt. vom Rübengewicht; demnach hätte *ceteris paribus* eine Miete von 1000 Ctr. Rüben in 2 Monaten 10 Ctr. Zucker verloren.

Der geschilderte Athmungsvorgang, die stete Gasmetamorphose, welche sich in den Pflanzen vollzieht, lassen schon *a priori* eine von der atmosphärischen Luft abweichende Zusammensetzung ihrer Zimmerluft voraussetzen. Der ständige Gasaustausch, nicht unabhängig von der individuellen Natur der einzelnen Pflanze, wird auch noch durch äussere Umstände (Witterung, Tages-, Jahreszeit u. s. w.) stark beeinflusst. Eine constante Zusammensetzung der Binnenluft kann also nicht erwartet werden. So sind denn die Resultate der Analysen von Gardner, Saussure, Dutrochet, Theod. Bischoff, Focke, Bérard, Calvert und Ferrand, Franz Schulze u. A. unter einander sehr abweichend [1]). Es schien mir nicht ohne Interesse zu sein, die in den Rübenwurzeln befindliche Luft kennen zu lernen. Um sie zu gewinnen, bediente ich mich zunächst eines ähnlichen Apparates wie von Meyer [2]) bei Untersuchung der von Steinkohlen eingeschlossenen Gase, obgleich es auf diesem Wege nicht möglich ist, alle Kohlensäure aus dem auf 100° erhitzten Rübenbrei zu entfernen. Um bei dem Einfüllen des letzteren die adhärirenden Luftblasen fast vollständig wegzuschaffen, bewährte es sich, abwechselnd mit Breiportionen kleine Quantitäten sorgsam ausgekochten und ziemlich abgekühlten destillirten Wassers einzugiessen und jedesmal gelinde zu schwenken. Die nach der Bunsen'schen Methode ausgeführte Analyse ergab beispielsweise

CO_2	30.52 Vol. Proc.
O	0.14 -
N	69.34 -

[1]) Siehe: Franz Schulze: Lehrbuch der Chemie für Landwirthe 1853, I. Seite 58 ff.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. 1872, Bd. 5, S. 147.

und bei einer anderen Partie

CO_2	35.10	Vol. Proc.
O	0.56	-
N	64.31	-

Der Stickstoff wurde durch Explosion mit Knallgas als solcher constatirt. — Von 1000 Grm. Rüben erhielt ich gewöhnlich 130 bis 150 CC. Gas.

Die angewandte Methode erfährt vielleicht den Einwand, dass eine zweistündige Wärme von nahezu 100° bereits mehr CO_2 hätte erzeugen können als dem durch den Vegetationsprocess gegebenen Quantum entspricht. Desshalb entschloss ich mich, die Binnenluft bei gewöhnlicher Temperatur zu gewinnen. Nach vielen vergeblichen Versuchen beschränkte ich mich darauf, den mit denkbarster Geschwindigkeit ausgepressten Saft mit der Sprengel'schen Quecksilberpumpe zu entgasen. Da die Mengenverhältnisse entweichender, bezüglich verbleibender Luftarten, von ihnen selbst, vom Druck, Temperatur und der Natur der Flüssigkeiten abhängen, in welchen sie absorbirt sind, so trat bei dieser zweiten Methode in noch viel deutlicherer Weise, als bei der ersten anfangs vorwiegend N, später mehr CO_2 auf. Die Analysen von drei nach einander binnen ca. 5 Stunden aus ungefähr 1 Liter Saft bei 15° C. gewonnenen Gasportionen ergaben:

	I.	II.	III.
CO_2	11.49	41.02.	78.90
O	1.53	2.10	0.06
N	86.98	56.88	21.04.

Ich halte es hinlänglich erwiesen, dass, bedingt durch die Athmung, die in Rübenwurzeln vorfindliche Luft neben Stickstoff erhebliche Mengen Kohlensäure und nur äusserst wenig Sauerstoff enthält.

Correspondenzen.

194. E. Ludwig, Correspondenz aus Wien 25. Mai 1873.

In der Sitzung der chem.-physik. Gesellschaft vom 21. Februar 1873 sprach Prof. Tschermak über die chemische Beschaffenheit der Meteoriten. Während anfangs die chemische Untersuchung der Meteoriten vorzüglich darauf ausging, die darin enthaltenen Stoffe qualitativ zu bestimmen und die Pauschanalysen nur zu einer allgemeinen Characterisirung dienten, hat man in der letzten Zeit keine Mühe gescheut, um die einzelnen Verbindungen mit Sicherheit zu ermitteln, indem nach Maskelyne's Vorgange die einzelnen

Minerale gesondert und chemisch, sowie mineralogisch untersucht wurden.

In den vorwiegend aus Eisen bestehenden Meteoriten fand man wohl nichts wesentlich Neues, doch hat das genauere Studium der durch Aetzung erhaltenen Erscheinungen zu einer besseren Unterscheidung des Schreibersit's (Phosphornickeleisens) des Nickel-Eisens und des gediegenen Eisens geführt. Der in Meteoreisen enthaltene Graphit und besonders das Schwefeleisen (Troilit) erwarten noch eine genauere Prüfung.

Die steinigen Meteoriten haben eine viel reichere Ausbeute geliefert. Von Sulfiden war nur der Magnetkies bekannt. Nun ist durch Maskelyne auch Schwefelcalcium (Oldhamit) als Bestandtheil gefunden worden. Von Oxyden war nur Chromit mit Sicherheit nachgewiesen; von dem Vortragenden wurde in letzter Zeit auch Magnetit gefunden. Von Silicaten waren Olivin, Bronzit, Augit Anorthit bekannt, dazu kam nach Rammelsberg's und Smith's Analysen der Enstatit. Maskelyne fand den Diopsid und fügte als neuen Körper den Asmanit hinzu, dessen Analyse nur Kieselsäure giebt, der aber optisch zweiaxig ist. Es wäre dies neben Quarz und Tridymit die dritte Form der krystallisirten Kieselsäure. Ausser dem Anorthit war kein Feldspath beobachtet. Der Vortragende fand indess ein feldspathartiges, tesserales Mineral (Maskelynit) welches wie ein Labradorit zusammengesetzt ist. Die kohligen Meteorite, welche der Hauptsache nach aus Bronzit und Olivin bestehen, gaben Veranlassung zur Auffindung von Breunait durch Descloiseaux.

Durch das Vorwiegen einzelner Verbindungen erhalten die Meteoriten einen gewissen chemischen Charakter, obgleich alle durch Uebergänge verbunden sind. Diese Körper sind im Meteoreisen: Eisen, Nickeleisen, Schreibersit; in den silicatführenden Meteoreisen: überdiess Olivin, Bronzit, auch Asmanit; in den magnesiareichen Meteor-Steinen: Olivin, Bronzit, Enstatit, Diopsid, Augit; in den Meteor-Steinen mit Kalksilicaten: Anorthit, Maskelynit und Augit.

In der Sitzung vom 21. März 1873 referirt Prof. Hlasiwetz über einige Versuche, welche Hr. Max Preschen mit dem Schellack ausgeführt hat.

Dieses Harz wurde nach dem Verfahren von Hlasiwetz und Barth mit Aetzkali zersetzt und lieferte neben niederen Fettsäuren und einigen schwer zu charakterisirenden Nebenprodukten vornehmlich die mit der Sebacinsäure homologe Azelainsäure $C_9 H_{16} O_4$, eine Verbindung, welche aus keinem anderen Harz bisher erhalten worden war.

Zu demselben Resultat war nach unveröffentlichten Versuchen auch v. Barth gelangt.

195. A. Henninger, aus Paris 27. Mai 1873.

Akademie, Sitzung vom 12. Mai.

Herr A. Wurtz giebt die Fortsetzung seiner Untersuchung über das neue Condensations-Product des Aldehyds, den Aldol $C_4 H_8 O_2$. Frisch destillirt bildet derselbe eine ziemlich leicht bewegliche farblose Flüssigkeit, welche, sich selbst überlassen, nach und nach in den zähen Zustand übergeht; diese Umwandlung ist von bedeutender Wärme-Entwicklung und bedeutender Contraction begleitet. Wird Aldol einige Stunden lang in einem Luftstrome auf 60° erhitzt, so verliert er Wasser und wird so dick, dass er beim Erkalten vollständig fest ist, ohne jedoch seine Durchsichtigkeit verloren zu haben; gleichzeitig ist er in Wasser unlöslich geworden. Mit der Zeit erleidet er eine Veränderung; er setzt nach und nach farblose Krystalle ab, während der nicht krystallisirende Theil flüssiger wird. Der gebildete Körper ist noch nicht untersucht, er ist aber sehr wahrscheinlich nichts anderes als das früher beschriebene Anhydrid des Aldols. — Der Aldol ist ein Aldehyd, denn unter dem Einflusse der Oxydationsmittel geht er in die entsprechende Säure, $C_4 H_8 O_3$, über; diese Oxybuttersäure $CH_3 - - CH(OH) - - CH_2 - CO_2 H$ scheint mit der Säure identisch zu sein, welche Markownikoff aus dem Cyanhydrin des Propylglycols dargestellt hat. Wegen der leichten Zersetzbarkeit des Aldols giebt nur das Silberoxyd als Oxydationsmittel gute Resultate; die Einwirkung beginnt in der Kälte und wird durch gelindes Erwärmen zu Ende geführt. Man hat alsdann nur die Flüssigkeit zu filtriren und etwas einzudampfen, um Krystalle von Silberoxybutyrat zu erhalten. Sättigt man eine ätherische Lösung von Aldol mit trockenem Ammoniakgas, so scheidet sich eine dicke farblose Flüssigkeit aus, welche nach Waschen mit Aether und Trocknen im luftverdünnten Raume sich in eine feste amorphe Masse verwandelt. Dieselbe ist in Wasser nahe vollkommen löslich, schmilzt beim Erwärmen und entspricht der Formel $C_4 H_8 O_2, NH_3$; sie ist dem Aldehydammoniak, dessen Geruch sie übrigens besitzt, völlig analog.

Der Aldol ist gleichzeitig Alkohol, denn nascirender Wasserstoff verwandelt ihn in ein Butylenglycol

$$C_4 H_{10} O_2 = CH_3 - - CH(OH) - - CH_2 - - CH_2 OH$$

Das Gelingen des Versuches erfordert einige Vorsichtsmaassregeln, da der Aldol sehr leicht verharzt. Man behandelt eine 3—5procentige Aldollösung, welche in Eiswasser abgekühlt ist, mit 5—10procentigem Natriumamalgam und trägt durch Neutralisiren mit Salzsäure Sorge, dass die Flüssigkeit beständig eben nur alkalisch bleibt. Die Operation dauert lange, da das Amalgam nur langsam angegriffen wird; wenn man ausserdem jeden A' nd die Flüssigkeit vom Amalgam abgiesst, so gelingt es, die Harzbildung fast vollständig zu vermeiden.

Nach Beendigung der Reaction schüttelt man die Flüssigkeit mehrere Mal mit Aether aus, welcher einige noch nicht untersuchte Körper aufnimmt, und lässt die wässrige Lösung bei 40° verdunsten. Der Rückstand enthält ein Butylenglycol, welches bei 201—203° destillirt und wahrscheinlich mit dem von Kekulé identisch ist. Leitet man Salzsäuregas in eine gut gekühlte wässrige Lösung von Aldol, so scheidet sich eine gelbliche dicke Oelschicht ab, welche nicht gereinigt werden kann, da sie sich bei der Destillation im luftverdünnten Raume theilweise zersetzt; dieser Körper ist sehr wahrscheinlich das Chlorid $C_4 H_7 O. Cl.$, er ergab jedoch bei der Analyse 1—2 pCt. Kohlenstoff zuviel. Bei der Destillation ergiebt er Salzsäure, Krotonaldehyd und schmierige Condensations-Producte; Silberoxyd und Wasser verwandeln ihn in der Siedehitze in Krotonsäure.

Aus vorstehenden Thatsachen ergiebt sich unzweifelhaft für den Aldol die schon früher von Herrn Wurtz aufgestellte Formel: $CH_3 - - CH(OH) - - CH_2 - - CHO$. Sie berechtigen auch den gewählten Namen Aldehyd-Alkohol, abgekürzt Aldol und werden als Erwiderung auf die heftige Kritik Kolbe's[1]) genügen.

Hr. A. Gélis hat die Verbindungen, welche beim Zusammenschmelzen von Arsenik mit Schwefel entstehen, von Neuem untersucht; bei Ueberschuss von Arsenik entsteht immer As S, das eine korallenrothe krystallinische Masse bildet und von dem Realgar des Handels vollständig verschieden ist. Bei Ueberschuss von Schwefel scheint sich ein Persulfid $As S_5$ zu bilden, denn Schwefelkohlenstoff entzieht der Masse den überschüssigen Schwefel leicht, bis der Rückstand ungefähr $As S_5$ enthält; darüber ist die Einwirkung nur sehr langsam. Ammoniak löst $As_2 S_5$ und lässt freien Schwefel; bei der Destillation geht zuerst Schwefel über, und es bleibt $As_2 S_5$ im Rückstande, welches seinerseits bei höherer Temperatur zu $As_2 S_3$ und S_2 zerfällt.

Herr Ch. Lauth legt der Akademie Versuche vor, die feststellen, dass das industriell bereitete Dimethylanilin, welches zur Fabrikation des Methylviolets (Pariser Violet) dient, vollständig frei von Methyltoluidin ist. Herr Lauth hat beobachtet, dass die Basen mit Alkoholradicalen letztere leicht als Chloride abgeben, wenn man die Chlorhydrate in einem Strom von Salzsäuregas erhitzt; die Phenolradicale der aromatischen Amine widerstehen dieser Einwirkung.

Erhitzt man industriell bereitetes Dimethylanilin in einem Strom trockner Salzsäure gegen 180°, so entwickelt sich reines Chlormethyl und es bleibt zuletzt toluidinfreies Anilinchlorhydrat zurück.

$$C_6 H_5 N(CH_3)_2, HCl + 2 HCl = C_6 H_5 N H_2, HCl + 2 CH_3 Cl.$$

Methyltoluidin giebt unter denselben Umständen Chlormethyl

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] t. V, p. 465.

und anilinfreies Toluidinchlorhydrat. Tribenzylamin $(C_6H_5 - CH_2)_3N$ liefert Chlorbenzyl $C_6H_5 - CH_2Cl$ und Chlorammonium.

Die gasförmige Salzsäure bietet einen grossen Vortheil vor der flüssigen dar, und die Methode wird wohl eine allgemeinere Anwendung finden.

Die Herren Schützenberger und Riesler kommen auf die Bestimmung des Sauerstoffs mittelst hydroschwefligsauren Natriums zurück. Sie hatten früher beobachtet, dass bei der Titration des gelösten Sauerstoffs im Wasser mit Hydrosulfit, dessen Gehalt mit Kupferoxydlösung bestimmt ist, genau nur halb so viel Lösung verbraucht wird, als man nach der directen Bestimmung des Sauerstoffs mit der Quecksilberluftpumpe hätte erwarten sollen. Sie hatten diese Anomalie erklärt, indem sie annahmen, dass das Kupferoxydsalz das Hydrosulfit nicht in Bisulfit, sondern in das Salz einer Thionsäure verwandelt. (Diese Berichte, VI, S. 198). Nach den neueren Versuchen verhält sich die Sache ganz anders; in beiden Fällen wird das Hydrosulfit zu Bisulfit, aber bei der Oxydation wirkt nur die Hälfte des gelösten Sauerstoffs; die andere Hälfte fixirt sich nach den Verfassern auf das Wasser und erzeugt wahrscheinlich Wasserstoffhyperoxyd; sie kann durch die Quecksilberluftpumpe nicht ausgetrieben werden. Wie Hydrosulfit verhält sich auch das ammoniakalische Kupferoxydul; dagegen absorbirt die alkalische Lösung des Zinnoxyduls die Totalität des gelösten Sauerstoffs. Wird die Titration zwischen 40 und 50° ausgeführt, so wird diese Schwierigkeit beseitigt; wenn man folgendermaassen verfährt, so erhält man direct die Menge Sauerstoff aus dem Volumen der verbrauchten, mit Kupfersalz titrirten Hydrosulfitlösung. Man benutzt als Tritrirgefäss eine Woulff'sche Flasche mit 3 Hälsen; durch den mittleren gehen die Ausflussspitzen zweier Büretten, durch die beiden äusseren ein Einfuhr- und Abfuhrrohr für Wasserstoff und ein Trichterrohr mit Hahn zur Einführung des fraglichen Wassers. Man bringt 250 CC. Wasser von 50—60°, 100 CC. Indigolösung ein (1 CC. entsprechend 0.03 CC. Sauerstoff), und entfärbt die Lösung genau durch das Hydrosulfit; darauf lässt man das zu untersuchende Wasser einfliessen und fügt von Neuem Hydrosulfit zu bis zur Entfärbung.

Die so hohen Resultate, welche die Verfasser früher bei der Bestimmung des Sauerstoffs im Blute erhalten haben, müssen zum Theile auch auf die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zurückgeführt werden. Nach der vorstehenden Methode ausgeführte Bestimmungen ergaben im Ochsenblute 24—28 CC. Sauerstoff in 100 CC.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 16. Mai.

Herr E. Bourgoin hat eine Oxymaleïnsäure durch Einwirkung

von Silberoxyd auf Kaliumbrommaleat bereitet. Man schüttelt einfach die Lösung des Kaliumsalzes mit frisch gefälltem Silberoxyd, filtrirt das gebildete Bromsilber ab und fällt die Lösung durch Bleizucker. Sodann zersetzt man den ausgewaschenen Bleiniederschlag durch Schwefelwasserstoff, dampft ein und lässt aus Aether krystallisiren. Die Oxymaleïnsäure $C_4 H_4 O_5$ bildet zu Sternen gruppirte feine Krystalle, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen. Die Alkalisalze sind löslich; das unlösliche Silbersalz enthält $C_4 H_2 Ag_2 O_5$ und verpufft beim Erhitzen.

Herr Ch. Lauth berichtet über die Zersetzung der Amine durch gasförmige Salzsäure.

Herr D. Tommasi hat durch Einwirkung von Chloracetyl, Essigsäureanhydrid oder Eisessig auf Naphtylamin Acetylnaphtylamin $(C_{10} H_7)(C_2 H_3 O) HN$ dargestellt. Dasselbe bildet weisse, seidenartige Nadeln, welche bei 152°[1]) schmelzen und bei etwas höherer Temperatur sublimiren.

Herr Tommasi berichtet ferner über Chloracetylnaphtylamin $(C_{10} H_7)(C_2 H_2 Cl O) HN$, welches aus Naphtylamin und gechlortem Chloracetyl entsteht; dasselbe krystallisirt in seideglänzenden Nadeln, die bei 161° schmelzen und sublimiren. Beide sind fast unlöslich in Wasser, dagegen löslich in Alkohol, Essigsäure etc.; sie geben weder mit Chlorkalk noch mit Kaliumchromat und Schwefelsäure Färbungen.

Hr. G. Déherain hat den Prozess der Stickstoffabsorption durch die Ackererde aufzuklären gesucht. Durch frühere Versuche hatte er schon festgestellt, dass Traubenzucker oder Humus bei Gegenwart von Alkali in der Hitze Stickstoff absorbiren kann; er hatte damals angenommen, dass der Stickstoff sich hierbei zu Salpetersäure oxydirt. Diese Annahme hat sich jedoch als unhaltbar erwiesen, da in einigen Versuchen auf 50 CC. Luft 13—17 CC. Stickstoff verschwanden und die 50 CC. Luft bei weitem nicht genug Sauerstoff enthalten, um den Stickstoff in Salpetersäure zu verwandeln.

Hr. Déherain hat ferner beobachtet, dass, in allen Versuchen, wo Stickstoff absorbirt worden, gleichzeitig aller Sauerstoff verschwunden war, dass die Abwesenheit von Sauerstoff sogar eine nothwendige Vorbedingung für das Gelingen des Versuches ist. Leitet man durch ein, bis zur beginnenden Zersetzung erhitztes Gemenge von Traubenzucker und Kali Stickstoff, so werden bedeutende Mengen absorbirt; Hr. Déherain nimmt an, dass sich Ammoniak bildet; welches mit der humusartigen Masse in Verbindung tritt. Das Produkt bildet eine

[1]) Andreoni und Biedermann haben dieselbe Verbindung vor Kurzem dargestellt (Diese Berichte VI, S. 342.); sie geben den Schmelzpunkt bei 159° liegend an.

schwarze, an Stickstoff sehr reiche Masse. — Derselbe Prozess hat auch in der Kälte statt, jedoch langsamer. In der Ackererde wird daher eine Stickstoffabsorption stattfinden, da hier die verschiedenen Bedingungen vereinigt sind; eine in Zersetzung befindliche organische Substanz (Humus, Dünger), eine Base (Kalk) und an Sauerstoff sehr arme Luft.

Hr. Jungfleisch macht weitere Angaben über die Umwandlungen der rechtsdrehenden Kamphersäure durch die Wärme. Erhitzt man Kamphersäure mit Wasser auf 180—220°, so verschwindet das Rotationsvermögen nach und nach fast vollständig; es entstehen dabei gleichzeitig die beiden früher erwähnten Säuren (d. Berichte VI, S. 268) und nicht, wie ich irrthümlich angegeben, die eine allein; das Mengenverhältniss hängt von der Temperatur ab; bei niedriger Temperatur entsteht allerdings die erste (mit der Mesokamphersäure wahrscheinlich identische) Säure in grösster Menge, während umgekehrt bei hoher Temperatur die andere bedeutend vorwiegt. Das Produkt welches bei 180—220° entstanden, enthält also beide Säuren; beim Eindampfen scheidet sich die zweite zuerst aus, und später erhält man die feinen verwachsenen Nadeln der ersteren Säure. Die Trennung beider wird sehr leicht mit Essigsäure erzielt, welche die in Nadeln krystallisirende Säure bedeutend leichter löst, als die andere. Hrn. Jungfleisch ist es nicht gelungen diese Säuren vollständig inactiv zu erhalten; er hat die interessante Beobachtung gemacht, dass die eine sich bei wiederholtem Umkrystallisiren in zwei Kamphersäuren zerlegt, von denen die eine die Polarisationsebene nach links, die andere nach rechts dreht. Diese leichte Zersetzung erklärt das geringe Rotationsvermögen welches die obigen Säuren immer beibehalten.

Akademie, Sitzung vom 19. Mai.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass mit gewissen Metallen theilweise überzogenes Zink von sehr verdünnter Salpetersäure nur an den freien Stellen, von sehr verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure, Essigsäure nur an den durch das Metallpulver überzogenen Stellen angegriffen wird. Nach ihrer Wirksamkeit bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure, kann man die Metalle in folgende Reihe stellen, in der das erstere Metall sich am wirksamsten erweist, d. h. die Auflösung des Zinks in der verdünntesten Säure bewirkt Co, Ni, Pt, Fe, Au, Cu, Ag, Sn, Sb, Bi, Pb. Hr. C. Gourdon wendet nun dieses eigenthümliche Verhalten zur Erzeugung heliographischer Cliché's an.

Hr. Raoult hat beobachtet, dass das Ammoniumnitrat sich in trockenem Ammoniakgase verflüssigt; die Zusammensetzung des Produkts variirt mit der Temperatur. Bei — 10° absorbiren 100 Gm. $NO_3(NH_4)$ 52.5 Gm. NH_3, der Formel $NO_3(NH_4) + 2NH_3$ entsprechend; die Flüssigkeit ward nicht in einer stärkeren Kältemischung

fest; ihre Dichte beträgt 1.05. Beim Erwärmen verliert sie Ammoniak und verwandelt sich bei 28°,5 in eine feste Masse von der Formel $NO_3(NH_4) + NH^3$. Bei weiterem Erhitzen verliert die neue Verbindung wieder Ammoniak und lässt bei 80° reines Ammoniumnitrat zurück.

Die Herren Bourgoin und Tommasi legen ihre Arbeiten über Oxymaleïnsäure und Acetylnaphtylamin vor (siehe oben).

Von den 4 theoretisch möglichen isomeren $C_3H_6Cl_2$ sind zwei bekannt, das Chlorpropylen und das Methylchloracetol; Hr. E. Reboul hat die beiden anderen,

$CH_2Cl - - CH_2 - - CH_2Cl$ und $CH_3 - - CH_2 - - CHCl_2$

bereitet.

Der Körper der ersten Formel, das normale Chlorpropylen entsteht nicht, wenn man Chlorallyl mit Salzsäure verbindet; es bildet sich dabei nur gewöhnliches Chlorpropylen. Man erhält diese Substanz leicht durch Erhitzen des normalen Brompropylens mit Quecksilberchlorid auf 160°; sie bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei 117° siedet und bei 15° die Dichte 1.201 besitzt. Alkoholische Kalilauge spaltet Salzsäure ab und erzeugt Chlorallyl, welches seiner Zeit Ethylallyläther liefert.

Allylen verbindet sich direkt mit Salzsäure und giebt Methylchloracetol $CH_3 - - CCl_2 - - CH_3$.

Endlich das Chlorid $CH_3 - - CH_2 - - CHCl_2$ entsteht, wenn man Propylaldehyd mit Phosphorpentachlorid erhitzt; es siedet zwischen 84 und 87° und besitzt einen eigenthümlichen zwiebelartigen Geruch. Hr. Reboul bezeichnet es mit dem Namen Chlorpropylol.

---

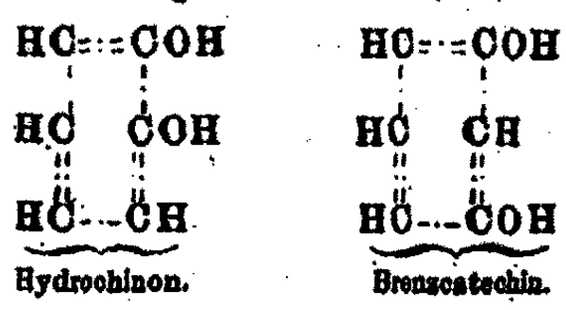
196. R. Gerstl, aus London den 13. Mai.

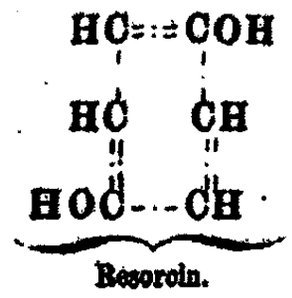
Die dritte der sogenannten „*Lectures*", deren jedes Jahr einige von den Mitgliedern der *Chemical Society* gehalten werden, war die von Dr. Armstrong über „Isomerie".

Der Vortragende begann mit der Definirung der Bezeichnungen polymer, isomer und metamer, berührte dann die Gründe, die zur allgemein angenommenen Erklärungsweise dieser Erscheinungen geführt haben und schloss mit der Auseinandersetzung seiner eigenen Ansichten über die Ursache der Isomerie.

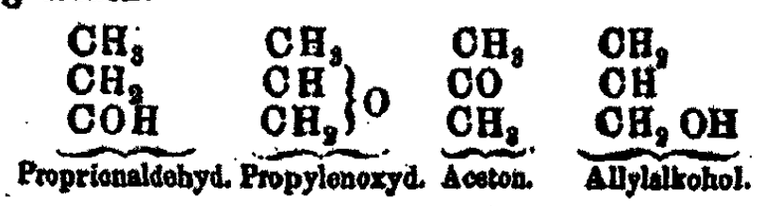
Als Illustration für die eigentliche Isomerie wurden unter Anderem die Disubstitutionsprodukte des Benzols, Hydrochinon, Brenzcatechin und Resorcin angeführt und ihre Verschiedenheit in physikalischen Eigenschaften und chemischen Reactionen bei sonst gleicher

procentischer Zusammensetzung durch eine verschiedene Gruppirung ihrer, in allen drei Fällen gleichen Radicale, erklärt. —





In den metameren Verbindungen ist es nicht blos eine verschiedene Gruppirung, sondern eine verschiedenartige Zusammensetzung der die Gruppen bildenden Radicale, welche als Grund der Erscheinung betrachtet wird, und die folgenden vier Körper dürften als passende Erläuterung dienen:



So vortheilhaft auch diese Erklärungsweise für die Zwecke des Studiums und der Forschung sei, so ständen doch ihrer allgemeinen Gültigkeit gewisse Thatsachen entgegen. Die Bildung des Nitroaethans bei gleichzeitigem Entstehen von Jodsilber und Aethylnitrit, wenn man Jodaethyl mit Salpetrigsäure-Silber behandelt, wäre eine, durch Annahme von Verschiedenheit in der Radicalgruppirung allein, nicht erklärbare Erscheinung. Eine andere solche anomale Erscheinung wäre die von Ziemermann beobachtete, dass das Nitrit des Propylamins, erhalten aus dem normalen Propylalkohol, beim Zersetzen nicht Propylalkohol, sondern den entsprechenden Isokörper giebt; ferner, dass in ähnlicher Weise aus Normalbutylalkohol Isobutylalkohol entsteht, der dann in den tertiären Alkohol überführt werden kann.

Leichter verständlich wären aber die Erscheinungen der Isomerie, wenn man sich vorstellte, dass bei der Bildung isomerer Körper verschiedene Kräftemengen verbraucht worden wären, oder in andern Worten, dass isomere und metamere Körper verschiedene potentielle Energien besässen. Diese Ansicht findet nicht geringe Bekräftigung in der Thatsache, dass die Verbrennungswärme einiger isomerer Körper verschieden sind, und sie hat vor der Gruppirungstheorie das voraus, dass sie experimenteller Prüfung unterworfen werden kann.

Eine ziemlich lebhafte Debatte folgte dem Vortrage, und manche der Reden nahmen Anlass nicht bloss die Theorie der Gruppirung der Radicale, sondern ganz und gar die Annahme von Radicalen und Atomen zu bekämpfen, wenn man verneinen, ohne besondere Gründe anzugeben, so bezeichnen mag. Prof. Odling unterstützt die Ansicht, dass die Bestimmung der potentiellen Energie organischer Verbindungen einigen Aufschluss über das Wesen der Isomerie geben dürfte. Dr. Wright freut sich, dass der Vortragende zur Erklärung der von ihm (dem Vortr. berührten Erscheinungen nicht des Glaubens an die Existenz von Atomen bedurfte. Da man aber doch ohne die Vorstellung irgend welcher Gewichts- und Volumeinheit nicht wohl auskommen kann, so schlägt Herr Wright ein „Metropneum" und ein „Metrogramm" vor; ersteres ist die Volumeinheit eines Gramm Wasserstoffs unter bestimmten Temperatur- und Druckverhältnissen; letzteres bezeichnet das concrete Gewicht in Gramms eines gewissen Theiles eines Elementes. Dr. Mills nimmt für sich in Anspruch, dass er schon vor mehreren Jahren eine der obenangeführten ähnliche Erklärung für die Isomerie gegeben habe und citirt die Erklärung der Bildung der drei Nitrobenzoësäuren (mit den Schmelzpunkten 127°, 136°, 140° bezüglich) durch den Verbrauch verschiedener Mengen von Energie als Illustration für dieselbe. Bezüglich der Bestimmungen der Verbrennungswärme, meint Herr Mills, dass selbe von wenig Belang für die Lösung der Isomeriefrage sein können, da es keinen Maassstab für die Vergleichung der verschiedenen Resultate gäbe. Er denkt, es wäre von grösserem Werthe zu untersuchen, welche Mengen von Substanzen erforderlich seien, um eine gewisse Arbeitseinheit zu vollbringen. Dr. Debus sieht nicht ein, in wie fern potentielle Energie die gleichzeitige Bildung zweier Isomeren in der Einwirkung von Cyansilber auf Jodäthyl erkläre.

Ich muss einige der andern Redner übergehen — Postschluss zwingt mich zur Kürze — will aber die Bemerkungen Prof. Clifford's flüchtig erwähnen. Redner meint, dass die Bezeichnung potentielle Energie für die Erklärung der Isomerie besser mit bloss Energie ersetzt werden möchte; potentielle Energie bedeutet in der mechanischen Theorie die Energie des Platzes, im Gegensatze zur kinetischen Energie, der Energie der Bewegung. Bezüglich chemischer Kräfte, ihres gegenseitigen Verhaltens in einer Verbindung vor und nach der Einführung eines neuen Radicales, glaubt Herr Clifford in einer Gruppe zweier magnetischen Systeme, in welche ein dritter Magnet eingeführt wird, ein Parellelbild zu sehen.

197. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

1080. J. J. Bodmer, Hammersmith bei London. „Eisen- und Stahlfabrikation."

Datirt 11. April 1872.

Die Specification begreift in sich (1) eine verbesserte Methode, die zum Raffiniren und Puddeln des Eisens benützten Materialien in den Ofen einzuführen, und (2) eine specielle Auskleidung für das Innere der Danks'schen Oefen. In Bezug auf den ersten Punkt wird der Gebrauch eines Giffard'schen Injectors vorgeschlagen, mittelst dessen die pulverförmigen oder flüssigen Materialien in die Eisenesse injicirt werden. Für die Bekleidung des Innern der Oefen wird ein Gemisch von Graphit und Feuerthon vorgeschrieben.

1084. N. Lloyd, Manchester, und R. E. Green, Church, England. „Oelen von Garnen und Zeugen."

Datirt 12. April 1872.

Das dem Färben und Bedrucken von Garnen und Zeugen vorangehende Oelen wird mit Olivenöl durchgeführt, welches mit unterchlorigsaurem Natron behandelt worden ist. Ungefähr 14 Theile einer $3\frac{1}{2}$° Tw. starken Lösung eignen sich am besten auf 1 Theil Oel. Die mit einer solchen Emulsion behandelten Waaren sind in kürzerer Zeit zum Färben bereit, als auf gewöhnliche Weise geölte Stoffe.

1088. W. R. Lake, London. (Für H. H. und F. H. Date, St. Catharine, Canade.) „Stählen gusseiserner Gegenstände."

Datirt 12. April 1872.

Um gusseiserne Gegenstände mit einer Stahloberfläche zu versehen, werden selbe, nach vorherigem Temperiren, in geschlossenen Kammern der Einwirkung von aus Petroleum oder Holzkohle erhaltenen Gasen ausgesetzt. Im erstern Falle wird das Gas unter Druck in die Kammern gepresst; im letztern Falle bedeckt man die zu stählenden Gegenstände mit Holzkohlenpulver. Dieser Process eignet sich besonders zum Härten von Werkzeugen, die somit nunmehr aus Guss, anstatt aus Schmiedeeisen gefertigt werden können.

1089. J. Anderson, Newbuildings, Irland. „Raffiniren von Eisen."

Datirt 12. April 1872.

Hämatit, oder sonst ein Eisenoxyderz, das rein genug ist, um, ohne zu schmelzen, hoch erhitzt zu werden, wird in vertikalen Schachten durch eine oxydirende Flamme, oder durch nicht reducirende Verbrennungsgase, erhitzt. Ueber dieses Material lässt man das zu reinigende Metall in geschmolzenem Zustande percoliren; die Kohle, der Phosphor, der Schwefel und das Silicium des Rohmaterials verbinden sich mit dem Sauerstoffe des Eisenoxydes. Die nicht flüchtigen Unreinigkeiten des Eisens bilden mit einem Theile des Oxydes Schlacken, die, da sie leichter als das Metall sind, zurückbleiben, während dieses hinabfliesst und mehr oder weniger rein am Grunde des Ofens ankommt. Von hier passirt es durch einen mit erhitzten Coaks angefüllten Ofen und hierauf wieder durch den erstbeschriebenen Schacht. Diese abwechselnde Operation mag wiederholt werden, bis das Eisen die gewünschte Reinheit besitzt.

Mit einigen geringen Modificationen kann der Process so geführt werden, dass das erhaltene Feinprodukt mehr oder weniger kohlenstofffrei ausfällt.

Um das Eisen völlig schlackenfrei zu machen, ist es zuweilen erforderlich, die aus dem Oxydschachte kommende flüssige Masse über glühende Kalk- oder Thonstücke zu führen, welche alle Schlackentheile zurückhalten. Diese Vorsichtsmassregel ist nicht ausser Acht zu lassen, wenn man verhüten will, dass die in der

Schlacke befindliche Phosphorsäure im Coaksofen reducirt, und der Phosphor wieder dem Eisen einverleibt werde.

1091. F. Lamy, fils, Deville-le-Rouen, Frankreich. „Farben aus Naphtylamin."

Datirt 12. April 1872. P. P.

Ein Naphtylaminsalz, Nitrat, Acetat oder Hydrochlorat wird mit einem oxydirenden Körper, wie chlorsaures Kali, oder einem Kupfersalz, oder auch Hydrofluorkieselsäure versetzt, und die so bereitete Mischung zum Zeugdruck verwandt. Das bedruckte Zeug wird dann für einige Zeit der Luft ausgesetzt und hierauf durch ein Bad von dichromsaurem Kali, dem etwas Schwefel- oder Salpetersäure zugesetzt worden ist, gezogen und schliesslich, um ein schönes Braun oder Braunviolet zu entwickeln, in eine Lösung eines alkalischen Chlorides getaucht.

Die so erzeugte Farbe ist sehr dauerhaft, besitzt die Eigenschaften von Anilinschwarz und mag als Ausgangspunkt für andere Farben benutzt werden.

1126. T. N. Palmer, London. (Für L. C. Errani und R. Anders, Lüttich, Belgien). „Entwickelung mechanischer Kraft."

Datirt 16. April 1872. P. P.

Ein Gemenge von Luft und Dampf eines flüssigen Kohlenwasserstoffs wird in einem Cylinder mittelst des elektrischen Funkens zur Explosion gebracht. Die entstandenen Gase stossen die Kolbenstange vor sich her, während die in Bewegung gesetzte Maschine ihn wieder an seinen vorigen Platz bringt. Der Zufluss des Luft- und Dampf-Gemenges wird automatisch regulirt und steht in geeignetem Verhältnisse zur Periode der Explosion.

1136. A. V. Newton, London. (Für J. J. Mc. Comb, New-Orleans, Vereinigte Staaten.) „Aufbewahrung von Thier- und Pflanzenstoffen."

Datirt 17. April 1872. P. P.

Die zu präservirenden Substanzen werden mit einem Gemenge von Schwefelig- und Kohlensäure behandelt.

1140. B. J. B. Mills, London. (Für E. E. Hutchinson, Baltimore, Vereinigte Staaten.) „Gewinnung von Oel, Fett und Harz aus Pflanzenstoffen."

Datirt 17. April 1872.

Die Extraction wird mittelst Schwefelkohlenstoffs in geeigneten Apparaten bewerkstelligt. Das Neue des Processes liegt in der mechanischen Einrichtung.

1156. G. Holcroft, Manchester, und J. F. Lackersteen, London. „Verfahren um Metalle von ihren Erzen zu trennen."

Datirt 18. April 1872.

Um die mechanisch beigemengten Metalltheilchen aus einer gepulverten Erzmasse abzusondern, wird das in Wasser suspendirte Pulver in nach unten konisch zulaufenden Bottichen mittelst eines Rührers agitirt. Das schwerere Metall und das leichte Erz scheiden sich von einander, — ersteres sammelt sich auf dem Grunde des Gefässes an.

1162. H. Warry, Parkstone, England. „Kaffee- und Thee-Auszug."

Datirt 18. April 1872.

Der auf gewöhnliche Weise erhaltene Kaffee- oder Thee-Aufguss wird zur Trockne eingedampft, pulverisirt und das Pulver mit Zucker und eingetrockneter

Milch zusammengerieben. Die Masse ist jederzeit zum Genusse bereit, wenn man sie mit heissem Wasser übergiesst.

1163. H. A. Dufrené, Paris und London. (Für A. Mouzin, Tergnier, Frankreich.) „Gerben von Gewebestoffen."

Datirt 30. April 1872. P. P.

Zweck des Verfahrens ist, Gewebestoffe, die der Nässe ausgesetzt sind, vor Schimmel zu bewahren. Die Stoffe werden mehrere Tage lang in einer dünnen wässerigen Lösung von Tannin liegen gelassen, nachher mit einer Lösung von bichromsaurem Kali behandelt, bis das Zeug braun geworden, und schliesslich gewaschen und getrocknet.

1171. J. Barron und O. J Crosfield, Liverpool. „Abscheidung von Zuckerkrystallen aus Syrup."

Datirt 19. April 1872.

Die Patentinhaber schlagen zur Entfernung der kleinen Zuckerkrystalle, die in dem aus den Centrifugaltrockenmaschinen kommenden Syrup sind, vor, den Syrup unter Druck zu filtriren, — die festen Zuckertheile bleiben auf dem Filter.

1176. W. R. Lake, London. (Für A. Grell, Odessa, Russland.) „Gewinnung von Stearin und Olein aus Thier- und Pflanzenfetten."

Datirt 19. April 1872.

Die zu behandelnden Fette werden in einem flüssigen Kohlenwasserstoffe gelöst; die Lösung wird filtrirt um Eiweiss- und andere Stickstoffkörper zu entfernen; das Filtrat wird in Kufen einige Zeit lang der Ruhe überlassen, bis es sich in zwei Schichten scheidet; die obere flüssige, das Olein enthaltende, wird abgezogen und in einen Destillirkessel gebracht, — die untere, breiige Masse, hauptsächlich aus Stearin bestehend, wird in Centrifugalmaschinen vom Lösemittel und dem mit letzteren fortgehenden Olein getrennt. Die in dieser Operation hinausgeschleuderte Flüssigkeit wird mit der im Kessel enthaltenen vereinigt und die Masse der Destillation unterworfen. Es gehen Petroleum und Wasser über, die sich leicht von einander scheiden, und das Olein bleibt zurück.

Das aus der Centrifugalmaschine trocken herauskommende Stearin mag behufs weiterer Reinigung abermals in Petroleum gelöst werden etc.

---

198. Titelübersicht der in den neuesten chemischen Journalen veröffentlichten Aufsätze (19. Mai—2. Juni.)

I. Polytechnisches Journal von Dingler.

(Bd. 208, 2.)

Weinhold, A. Pyrometrische Versuche.
Kuhlmann, Fr. Bemerkungen über die Verwitterung der Gesteine und über die bei der Krystallbildung stattfindende Volumzunahme.
Priwoznik, E. Ueber eine durch schwefelhaltiges Mineralwasser bewirkte Veränderung von Gusseisen.
Lunge, Georg. Ueber die Fabrikation von Soda mittelst Baryt-Bicarbonat.
Houzeau, A. Verfahren zur volumetrischen Bestimmung der Kohlensäure.
Buretyn, M. Bestimmung des Säuregehalts in fetten Oelen.

II. Zeitschrift für analytische Chemie.

(1873. 1.)

Gilbert, C. Zur Bestimmung der Phosphorsäure im Baker-Guano und ähnlichen Rohstoffen.

Fresenius, R. Nachschrift dazu.
Märker, Max. Nachschrift dazu.
Ulex, G. L. Nachschrift dazu.
Struve, Heinr. Erfahrungen auf dem Gebiete der gerichtlichen Chemie. I. Zur Entdeckung der Blausäure.
Barfold, C. Ueber die Nachweisung des Traubenzuckers neben Dextrin und verwandten Körpern.
Sauer, A. Eine Schwefelbestimmung von allgemeiner Anwendbarkeit.
Mohr, F. Ueber die Fällung der Bittererde.
Neubauer, C. Beiträge zur qualitativen Analyse des Weinlaubs.
Kraft, A. Vergleichende Alkoholbestimmungen.
Fresenius, R. 1) Ueber die Analyse der Nickel- und Kobalterze, des Nickelsteins und ähnlicher Hüttenprodukte, sowie über eine bequeme und genaue Methode zur Trennung des Zinks von Nickel und Kobalt.
2) Vermeidung von Explosionen beim Gebrauch von Wasserstoff-Entwickelungs-Apparaten.

III. Comptes rendus.

(1873. 16. 17. 18.)

Thenard, P. et Thenard, Arn. Sur la condensation de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène, d'une part, et de l'azote et d'hydrogène d'autre part, par l'effluve électrique.
Gal, H. Recherches sur le chlorure, le brómure et l'iodure de trichloracétyle.
Schlagdenhaufen, F. Action du sulfure de sodium sur la glycérine.
Hamel, F. Méthode pour doser l'oxygène dans l'eau oxygénée et dans d'autres liquides, au moyen d'une liqueur titrée.
Berthelot. Sur la chaleur dégagée dans la réaction entre les alcalis et l'eau potasse et soude.
Thenard, P. et Thenard, Arn. Sur les combinaisons formées sous l'influence de l'effluve électrique par le gaz des marais et l'acide carbonique d'une part, et l'oxyde de carbone et l'hydrogène d'autre part.
de Gouvemain. Recherches sur la composition chimique des eaux thermo-minérales de Vichy, de Bourbon-l'Archambault et de Néris, au point de vue des substances habituellement contenues en petite quantité dans les eaux.
l'Hôte, L. Sur la fabrication du sulfate d'ammoniaque à l'aide des déchets azotés.
Berthelot. Sur la chaleur dégagée dans la réaction entre l'eau, l'ammoniaque et les terres alcalines, chaux, baryte et strontiane, constitution des solutions alcalines.
Péligot, Eug. Sur la répartition de la potasse et de la soude dans les végétaux
Thenard, P. Observation relatives à la Note précédente.
Boillot, A. Action de l'ozone sur l'alcool absolu; combinaison du cyanogène avec l'hydrogène, sous l'influence des effluves électriques.
Paquelin, C. et Jolly, L. Recherches des principes phosphatés dans les excréments humains.
Felts. Sur le dosage des sucres par la méthode Barreswill.

IV. Annales de Chimie et de Physique.

(1873. Juin.)

Berthelot. Recherches calorimétriques sur l'état des corps dans les dissolutions.
Boussingault. Sur la nitrification de la terre végétale.
Pierre, Js. et Puchot, Ed. Nouvelles études sur l'acide valérianique et sur sa préparation en grand.
Amagat, E. H. Recherches sur la dilation et la compressibilité des gaz.
Lorin. Présence des méthyliques dans l'éther methylnitrique et dans l'esprit de bois du commerce.

Nekrolog.

Heinrich Ludwig Buff.

Am 6. Dezember 1872 bewegte sich in Böhmens Hauptstadt vom Handelsspital nach dem protestantischen Kirchhofe in Carolinenthal ein feierlicher Leichenzug, gefolgt von Vertretern der wissenschaftlichen und kaufmännischen Kreise jener Stadt, umgeben von fackeltragenden Studirenden des Polytechnikums. Man bestattete einen Mann, dem nach dem Tode grössere Anerkennung zu Theil geworden ist, als er sie im Leben fand, einen Mann, dessen Gesinnungen rein, dessen Streben edel, dessen Wandel tadellos gewesen war, dem aber bei aller ihm innewohnenden Empfänglichkeit und selbst Weichheit des Gemüths ein ihm selbst unbewusster Mangel an Anempfindungsvermögen den Anschein von Schroffheit und Härte verlieh. Ein bitteres Geschick entriss ihn nach zwei kurzen Jahren dem in langen schweren Kämpfen errungenen Wirkungskreise und versagte ihm damit den lang ersehnten Lohn seiner Bemühungen.

Heinrich Ludwig Buff, gestorben am 2. Dezember 1872 in Prag als Professor der Chemie am deutschen polytechnischen Landes-Institut, wurde geboren am 23. August 1828 zu Siegen als vierter Sohn des damaligen Bergmeisters, späteren Oberbergraths Christian Ludwig Karl Buff. Ein enger Rahmen umgrenzte seine Kindheit und Jugend. Der Vater war im Jahre 1836 nach Ibbenbüren versetzt, und der Besuch der dortigen Schule, nur unvollkommen durch Privatunterricht ergänzt, war wenig geeignet, dem träumerischen, über die umgebenden Erscheinungen grübelnden Knaben seine eigenen Neigungen und Ziele zur Klarheit zu bringen und ihn auf einen bestimmten Lebensweg hinzuweisen. So blieb auch ihm die Wahl des Berufs ein Experiment, als er den Anschauungen der damaligen Zeit folgend im April 1845 zum Apotheker v. d. Mark in Lüdenscheid in die Lehre trat. Ja selbst nach vollendeter Lehrzeit wagte er nicht seinem inneren Berufe zu folgen, bevor er die Gehülfenjahre absolvirt hatte, welche die staatlichen Vorschriften von dem Candidaten der Pharmacie fordern.

Buff hatte das 23. Jahr erreicht, als er im Frühjahr 1851 die Universität Giessen bezog, um sich nunmehr ausschliesslich der Chemie zu widmen. Hier wurde ihm das Glück zu Theil, dort noch jenen glänzenden Kreis befreundeter Lehrer der Naturwissenschaften vereinigt zu finden, welchen Liebig um sich versammelt hatte, und von Liebig selbst, von H. Buff, Dieffenbach, Ettling, Knapp, Kopp und Will Belehrung und Anregung zu empfangen. Freilich nur kurze Zeit; die erste von ihm im Sommer 1852 publicirte Arbeit über das Stickstoffeisen fällt bereits in das Ende seiner Giessener

Studien. Erst Liebig's Aufforderung, ihm als Assistent nach München zu folgen, gab Buff Gelegenheit, seine chemischen Studien fortzusetzen, und ebenso führte ihn Liebig's Empfehlung im Herbst 1853 in Stenhouse's Laboratorium nach London, wo er ein Jahr als Assistent arbeitete und als eigene Arbeit eine Untersuchung über Ferrocyanäthyl veröffentlichte. Vielseitigere Thätigkeit gewährte ihm dann die Assistentenstelle an A. W. Hofmann's Laboratorium, in das er im Herbste 1854 übertrat, namentlich als Hofmann ihm die Geschäfte als Münzwardein übertrug. Als Frucht der ihn in dieser Zeit bewegenden Ideen finden wir in den Annalen jener Jahre eine Abhandlung über Schwefelcyanäthylen, gefolgt von der ausführlicheren über Kohlenwasserstoffe, die erste am 12. Dezember 1855 veröffentlicht, die letzte am 6. September 1856 geschrieben.

Es war die Zeit, in welcher Gerhardt's Arbeiten über die wasserfreien Säuren, Hofmann's Arbeiten über die zusammengesetzten Ammoniake und Williamson's Untersuchungen über die gemischten Aether der Chemie ihre Richtung gewiesen hatten, in welcher der Schleier, welcher die wahre Bedeutung von Gerhardt's Typen dem Auge der Zeitgenossen verbarg, sich zu lüften begann. Buff versuchte in seiner letzterwähnten Arbeit einen gemeinsamen Gesichtspunkt für die Radicaltheorie und die sie befehdende Substitutionstheorie zu gewinnen, er wählte die Kohlenwasserstoffe als Ausgangspunkt seiner Betrachtungen und suchte zu zeigen, dass die mannigfachen Metamorphosen, welche die Säuren, die Alkohole und die verschiedenen Kohlenwasserstoffe zu einem zusammengehörigen Ganzen vereinigen, in der Constitution derselben begründet sein müssen. Die Idee, dass das Aethylen und die demselben homologen Kohlenwasserstoffe bivalente Alkoholradicale seien, veranlasste die Darstellung des dem monovalenten Schwefelcyanäthyl entsprechenden bivalenten Schwefelcyanäthylens. Buff erhielt durch Oxydation dieser Verbindung Hofmann und Buckton's Disulfäthylsäure, wodurch die Stellung des Schwefelcyanäthylens im System des Weiteren nachgewiesen wurde. Er versuchte vergeblich den zweisäurigen Alkohol zu isoliren, welcher dem Schwefelcyanäthylen zu Grunde liegen musste.

Inzwischen war Ad. Wurtz, von anderen Ausgangspunkten zu ähnlichen Experimenten fortschreitend, glücklicher gewesen. Im Glycerin hatte Wurtz nicht allein den dreisäurigen Alkohol erkannt, wie bereits Berthelot und Gerhardt vor ihm, er fasste auch als der Erste das Radical C^3H^5 als drei Atome Wasserstoff vertretend auf und fand damit für die Glycerinverbindungen im Wesentlichen die Anschauung, welche wir noch jetzt als die richtige anerkennen. Die Lücke zwischen den 1- und 3-säurigen Alkoholen durch Darstellung eines 2-säurigen Alkohols auszufüllen, behandelte Wurtz das Jodäthylen mit essigsaurem Silber und gelangte nacheinander zum Essig-

säureglycoläther und zum Glycolalkohol selbst. Seine epochemachende Arbeit über das Glycol erschien am 28. Juli 1856, also früher als Buff's ausführliche, aber ein halbes Jahr später als die vorläufige Mittheilung über das Schwefelcyanäthylen; beide Arbeiten sind ohne allen Zweifel völlig unbeeinflusst durch einander entstanden. Dem über reichere Erfahrungen und ausgedehntere Hülfsmittel verfügenden Forscher war es gelungen, das Ziel zu erreichen, welches dem geistigen Auge des mit geringerer experimenteller Umsicht und mit bescheideneren Hülfsmitteln Arbeitenden lockend vorgeschwebt hatte, und auf das er, als ihm selbst unerreichbar, hatte nur hinweisen können.

Man muss es tief beklagen, dass Buff, anstatt ein Gebiet weiter auszubauen, welches so weittragende neue Gesichtspunkte eröffnete, dass die Arbeit des französischen Gelehrten ihm hätte als trefflichstes Hülfsmittel willkommen sein dürfen, das Bedauern und den Unmuth über dieses Zusammentreffen nicht sogleich, nicht voll und ganz überwinden konnte. Leider schlug er einen anderen Weg ein; der Misserfolg liess ihm die wissenschaftliche Laufbahn hoffnungslos erscheinen und zeitigte seine Ideen, sich der Technik zuzuwenden. Zunächst beschäftigte ihn eine Methode zur Reinigung des Wassers mit Hülfe von kieselsaurem Alkali, auf welche er in Gemeinschaft mit Versmann ein Patent erwarb, dann vorzüglich die Stearinfabrikation. Im Sommer 1857 verliess Buff England, wo er nie heimisch geworden war, und wandte sich nach Osnabrück, um dort eine Stearinfabrik zu begründen. Ein solches Unternehmen musste Angesichts seiner Vergangenheit im hohen Grade gewagt erscheinen, aber es gelang der Zuversichtlichkeit und Entschiedenheit, mit welcher Buff für seine Pläne eintrat, alle entgegenstehenden Bedenken zu überwinden, im Familienkreise die erforderliche finanzielle Unterstützung zu finden und im Jahre 1859 die Fabrik in Betrieb zu setzen.

Wir erinnern uns der Schwierigkeiten, mit welcher die deutsche Fabrikation im Allgemeinen und besonders die Stearinfabrikation damals zu kämpfen hatte, der Hindernisse, welche die Zollverhältnisse dem Export entgegenstellten, der Unerfahrenheit, welche über die zweckmässigsten Methoden damals herrschte. Nur Stearinfabriken von bereits begründetem Ruf oder solche, die mit grossen finanziellen ausgestattet waren, vermochten diese Periode zu überwinden. Buff arbeitete mit finanziellen Opfern. er erschöpfte schon während der Versuchsperiode, die ihm bei seinem Mangel an praktischer Erfahrung nicht erspart bleiben konnte, seine Geldmittel und sah sich bereits im Jahre 1861 gezwungen, seine Fabrik zu schliessen, wollte er nicht Andere in Mitleidenschaft ziehen.

In den nächsten Jahren sehen wir Buff, obgleich äusserlich ruhig und gelassen, doch im Innern aufs Tiefste durch das Scheitern seiner

Pläne erregt, in verschiedenen Richtungen eine neue Lebensstellung suchen. Anfangs in der Technik und, nachdem er erkannt zu haben glaubte, dass ihm die zur Leitung technischer Unternehmungen unerlässlichen Eigenschaften fehlten, durch Wiederaufnahme seiner wissenschaftlichen Studien. Unter Entbehrungen aller Art, die ihm seine knappen Hülfsmittel auferlegten, gelang es seinem eisernen Fleisse, wieder in der Wissenschaft heimisch zu werden. Er brachte den Sommer 1863 in Hannover zu, arbeitete im Laboratorium der polytechnischen Schule und hielt daselbst Privatvorträge, ging dann im Herbst nach Göttingen, um dort zu promoviren und sich als Privatdocent niederzulassen. In seiner Dissertation: „Ueber die Fette und die Fabrikation der Fettsäuren und des Glycerins," Göttingen 1863, legte er seine als Fabrikant gewonnenen Erfahrungen nieder, nicht ohne bereits bei dieser Gelegenheit, wenn gleich nur anmerkungsweise, die Ansicht über die wechselnde Verwandschaftskraft der Elemente auszusprechen, deren weitere Begründung fast alle seine späteren Arbeiten bezweckten. Von Göttingen aus veröffentlichte Buff ferner eine Untersuchung über das spec. Volum von Kohle-, Schwefel- und Phosphorverbindungen, in der er zu zeigen versuchte, dass den Elementen je nach der Valenz, welche sie äussern, eine verschiedene Raumerfüllung zukommt, sowie seine „Grundlehren der theoretischen Chemie und Beziehungen zwischen den chemischen und physikalischen Eigenschaften der Körper" (Erlangen, 1866). Auch sein Lehrbuch der anorganischen Chemie, obgleich erst 1868 erschienen, ist während dieser Göttinger Periode seines Lebens geschrieben. Diese Arbeiten und die von ihnen gehofften Erfolge hielten ihn aufrecht, als Jahr auf Jahr verging, ohne dass er einen Wirkungskreis und eine finanziell unabhängige Stellung zu erringen vermochte. Freilich war seine Stimmung auch häufig eine tief gedrückte, fast verzweifelnde, namentlich dann, wenn er sah, dass andere jüngere und weniger selbständige Chemiker ihm selbst bei Besetzung bescheidener Stellen vorgezogen wurden.

Endlich im Herbst 1867 konnte Buff sich der Ueberzeugung nicht länger verschliessen, dass längeres Verbleiben in Göttingen für ihn fruchtlos sein werde und entschloss sich nach Berlin überzusiedeln. Zur guten Stunde, denn Berlin's reges geistiges Leben wirkte von Anfang an erfrischend und ermuthigend auf ihn ein, er wurde in Hofmann's Laboratorium gastlich aufgenommen und fand vor allem durch die gerade damals in Bildung begriffene deutsche chemische Gesellschaft reiche Gelegenheit zu wissenschaftlichem Gedankenaustausch und Verkehr. Auch sein Wunsch nach einem Wirkungskreis erfüllte sich, indem er zunächst Vorträge im Gewerbe-Museum halten konnte, dann als Assistent an Hofmann's Laboratorium angestellt wurde. Die lang ersehnte selbständige Stellung wurde ihm im Herbste 1869

durch Berufung als Professor der Chemie an das deutsche Polytechnikum in Prag zu Theil.

Wenn unbedeutende Menschen und schwache Charaktere in eine einigermaassen bedeutsame Stellung gebracht, ihre Schwächen nunmehr aller Welt augenscheinlich darlegen, so sehen wir andererseits bedeutende Männer mit ihrem Wirkungskreise wachsen. Es erweist Buff's hohen sittlichen Takt, sein klares unbestechliches Urtheil und seinen Werth als Lehrer und Forscher, dass er in den verzwickten socialen und politischen Verhältnissen der böhmischen Hauptstadt sich zurechtzufinden, sicheren Schrittes Stellung zu nehmen, seine Freunde zu wählen wusste und nach kurzer Zeit von Collegen, Schülern und Vaterlandsfreunden hochgeschätzt dastand. Ohne sich in das eigentliche Parteitreiben zu mischen, bethätigte er seine deutsche und liberale Gesinnung jederzeit, ebenso durch Mitbegründung des Prager Vereins zur Verbreitung gemeinnütziger Kenntnisse sein Interesse am Gemeinwohl. Er fühlte sich glücklich in dem schwer errungenen Wirkungskreise und in dem Bewusstsein, sein wissenschaftliches Streben anerkannt zu sehen, er durfte daran denken, in den Unterbrechungen der Arbeit Erholung und Genuss zu suchen. So benutzte Buff die Sommerferien 1871 zu einer grösseren Reise nach dem Salzkammergut und Tirol, von welcher er Mitte Oktober hoch befriedigt zurückkehrte, nachdem er vorher Verwandte und Freunde im Norden Deutschlands begrüsst hatte. Aufs Lebhafteste angeregt von den Genüssen, die Natur und rasch angeknüpfte Reisebekanntschaften ihm gewährt hatten, im Gefühl voller Gesundheit und Arbeitskraft beschäftigten seine Gedanken Pläne für die Zukunft. — Wenige Wochen später meldete ein von zitternder Hand geschriebenes Blatt die schwere Krankheit. „Ich leide an einer Affection des Rippenfells, liege seit 14 Tagen und man macht mir Aussicht auf weitere vier Wochen Liegens“ (7. Dec. 1871). — „Die Besserung kommt sehr langsam, das Ende ist noch nicht abzusehen“ (7. Jan. 1872). — „Meine Krankheit scheint nun endlich den Rückzug angetreten zu haben, der führt aber durch eine Hölle von Schmerz und Elend“ (1. Mai 1872). Am 12. Mai meldete ein Blättchen entschiedene Besserung, die Lebensgefahr sei beseitigt, doch folgen bald wieder schlimmere Zustände, die Krankheit hat sich, dem Leidenden unbewusst, zur galloperenden Schwindsucht entwickelt, am 5. Okt. trifft das letzte Lebenszeichen von der Hand des Kranken ein.

Die Fürsorge der Prager Freunde hatte Buff für die ganze Dauer seiner Krankheit die Aufnahme in das Handelsspital gesichert, in dem er die sorgsamste und wohlwollendste Pflege fand. Seine fernen Angehörigen erfreuten ihn mehrfach durch Besuche, die auswärtigen Freunde durch Briefe und Sendungen aller Art, endlich wurde ihm vom Juli ab eine der Familie befreundete Pflegerin gesandt, deren

Gesellschaft ihn beruhigte und erheiterte und die ab und an auftauchenden Todesgedanken nicht zur Hoffnungslosigkeit sich festsetzen liess. Das Ende war schmerzlos, verschönt durch die Anwesenheit eines der Brüder, am Nachmittage des 2. Dec. reichte der Kranke den Umstehenden die Hand zum Abschiede; auch er wünschte „Licht angezündet" zu sehen.

Buff's Stellung in der Wissenschaft war eine durchaus selbstständige, seine Ansichten stehen denen Blomstrand's sehr nahe, ohne von ihnen abhängig zu sein. In der Fähigkeit der Atome vieler Elemente, eine wechselnde Valenz bethätigen zu können, sah er eine der mächtigsten und allgemeinsten Ursachen, aus denen chemische Umsetzungen hervorgehen. Durch seine oben erwähnte Arbeit über das spec. Volumen von Verbindungen mehratomiger Elemente suchte er zu zeigen, dass mit dem Wechsel der Valenz eine Veränderung in der Raumerfüllung eintrete. Hierdurch, so schloss er weiter, entsteht eine Bewegung der Moleküle, welche sich auf benachbarte Moleküle fortpflanzt, und in der organischen wie der anorganischen Natur den Kreislauf des Werdens und Vergehens veranlasst. Fast alle Arbeiten Buff's sind zur Begründung dieser Grundanschauung ausgeführt. Ausser den erwähnten seine Untersuchungen über die Natur der aus Brompropionsäure entstehenden Milchsäure, über Amyliden- und Hexylidenchlorid, über das spec. Volum des Allylalkohols. Seine Bücher haben weniger Beachtung gefunden, als sie verdienen, sein Lehrbuch der anorganischen Chemie dürfte durch eine leichte Umarbeitung zum geeignetsten Leitfaden für Vorträge zu machen sein. Kr.

Berichtigungen:

No. 8. Seite 499, Zeile 11 lies: „schwefligsaure" statt: „schwefelsaure."
" " 525, " 5 v. u. } lies: „s⁰" statt: „5⁰."
" " 527, " 17 v. u. }
" " 527, " 31 v. u. }
No. 9. " 606, " 9 v. o. lies: „einfach" statt: „sich einfach."
" " 606, " 15 v. o. lies: „niedriger Temperatur" statt: „anderer Temperatur."
" " 606, " 14 v. u. lies: „ist das Maximum" statt: „das Maximum."
" " 606, " 13 v. u. lies: „gerade" statt: „im Grunde."
" " 607 Anmerkung lies: $C^{IV}\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\,C^{IV}\left\{\begin{matrix}H_2\\OH\end{matrix}\right.$ statt: $C^{IV}\begin{matrix}O\\H\end{matrix}\,C^{IV}\left.\begin{matrix}H_2\\OH\end{matrix}\right\}$
" " 608, letzte Zeile lies: „Salpetersäure" statt: „Schwefelsäure."
" " 609, Zeile 8 v. u. lies: Trinitroanisols" statt: „Dinitroanisols."
" " 611 ist Zeile 20 u. 21 zu streichen.

Nächste Sitzung: Montag, 9. Juni.

Sitzung vom 9. Juni 1873.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Die weitere Organisation der Bewegung für das Liebig-Denkmal betreffend, berichtet der Präsident, dass Hr. Professor von Fehling in Stuttgart die definitive Constituirung eines Special-Comité's für Würtemberg angezeigt habe. Dasselbe hat die folgende Zusammensetzung: Präsident von Steinbeis, Commerzienrath C. Jobst, Fabrikdirector A. Reihlen, Fabrikbesitzer G. Siegle, Geh. Hofrath von Fehling, sämmtlich in Stuttgart, Director Dr. Rau in Hohenheim und Prof. Fittig, Prof. von Vierordt und Prof. Weber in Tübingen.

Neue Special-Comité's sind in Aussicht gestellt: für Russland von den HH. N. Zinin, F. Beilstein und W. von Schneider, sämmtlich in St. Petersburg, für die Vereinigten Staaten Nordamerikas von den HH. Prof. Wolcott Gibbs in Cambridge, Prof. E. M. Horsford in New-York und Prof. Charles A. Joy im Columbia-College in New-York, endlich für Leipzig von Hrn. Prof. W. Knop in Leipzig.

Im Anschluss an die Bemerkungen des Präsidenten theilt Hr. Jaffé mit, dass laut Nachrichten, welche er von Hrn. Prof. Christomanos in Athen erhalten habe, die Zeichnungen in Griechenland einen besonders günstigen Verlauf genommen hätten.

Gewählt werden:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

B. Proskauer, stud. phil., Keibelstrasse 17,
F. v. Dechend, stud. phil., Preussische Bank,
Max Salzmann, stud. phil., Schillerstrasse 19,
G. Zierold, stud. phil., Universitäts-Laboratorium,
Ernst Schrader, stud. phil., Lindenstrasse 13,
Paul Meyer, stud. phil., Bellevuestrasse 12,
Siegb. Reymann, stud. phil., Markthallen B;

2) als auswärtige Mitglieder;

die Herren:

Ed. Arzberger, Director der Farbenfabrik von Fr. Eichel in Eisenach,

Dr. Aug. Völcker, Professor in London, 39. Argyle Road Kennington,

Vernon A. Harcourt, Professor in Oxford, Christchurch-College,

Dr. W. J. Russel, Professor in London, 34. Upper Hamilton Terrace,

Dr. Aug. Dupré, Professor in London, Westminster Hospital,

Rob. Gnehm, Marco T. Lecco, Heinr. Appenzeller, Fr. Reverdin, Carl Mayer, } Assistenten am chemischen Laboratorium des Polytechnikum in Zürich,

Heinr. Müller, Apotheker in Hersfeld,

H. Plaskuda, R. Symons, } Chemisches Institut in Bonn,

Edm. ter Meer, stud. phil. in Strassburg, Krutenau 50,

Emil Nölting, Otto Witt, } Chemisches Laboratorium des Polytechnikum in Zürich,

Deus, Chemiker in Hoerde.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

1) *Forekomster af Kise i Visse Skifere i Norge af Amund Helland.*
2) *Om Lavoisier og den franske Chemi af Th. Hiortdahl.*
3) *Meddelelser fra Universitetets kemiske Laboratorium ved W. Waage.*

Alle drei von der Universität zu Christiania.

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

1) Annalen der Landwirthschaft. 1873. No. 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43. 44, 45,
2) Deutsche Industriezeitung. 1873. No. 19, 20, 21, 22, 23.
3) *Archives des sciences phys. et nat. (Genève).* 1873. Mai.
4) *Revue scientifique.* 1873. No. 47, 48, 49.
5) Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. Wien 1873. 7, 8.
6) Chemisches Centralblatt. No. 16, 17, 18.
7) *Revue hebdomadaire.* No. 18, 20, 21.
8) Berichte über die Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft zu Freiburg i. B. Bd. 6. Heft 1.
9) Zeitschrift für analytische Chemie. 1873. 1.
10) *Maandblad voor Natuurwetenschappen.* No. 8.
11) Neues Repertorium für Pharmacie. Bd. 22. 5.
12) Archiv für Pharmacie. Mai 1873.
13) Monatsbericht der Acad. der Wissenschaften zu Berlin. Januar 1873.

Durch Kauf:

1) *Comptes rendus.* 1873. 16, 17, 18, 19, 20 *Tables.*
2) Dingler's polytechnisches Journal. 208. 2, 3.

Mittheilungen.

199. Julius Thomsen: Die Wärmeentwickelung beim Mischen von Salpetersäure mit Wasser.

(Eingegangen am 26. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Schon vor 20 Jahren habe ich eine Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand publicirt (Pogg. Ann. Bd. 90); da aber die Resultate einige eigenthümliche Anomalien zeigten, unternahm ich vor einigen Jahren eine neue Untersuchung über die Wärmeentwickelung beim Mischen der Salpetersäure mit Wasser ganz übereinstimmend mit derjenigen, welche ich bezüglich der Schwefelsäure durchgeführt habe (diese Ber. III, 496). Die Untersuchung hat interessante Resultate gebracht, und da man sich anderswo mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt, werde ich die Publication meiner Untersuchung nicht länger vertagen.

Die Untersuchung über die Salpetersäure wurde ganz in derselben Weise und mit denselben Apparaten ausgeführt, wie die besprochenen Versuche mit der Schwefelsäure. Es wurden 2 Reihen von Versuchen angestellt; in der einen wurden verschiedene Hydrate der Salpetersäure mit der an 100 Molekülen Wasser fehlenden Menge Wasser gemischt; in der andern Reihe wurden die verschiedenen Lösungen von Salpetersäure mit einer Wassermenge verdünnt, die derjenigen in der Lösung enthaltenen gleich war.

Die Resultate der ersten Versuchsreihe entsprachen demnach der allgemeinen Formel ($NO^3H.\dot{H}^a_2, \dot{H}^{100-a}_2$), indem a die Anzahl Moleküle Wasser bezeichnet, welche die fragliche Säure mehr als das Monohydrat enthält. Die Resultate selbst sind in der folgenden Tafel zusammengestellt.

Tafel I.

a	($NO^3H.\dot{H}^a_2, \dot{H}^{100-a}_2$)
0.175	6650°
0.5	5458
1.0	4174
1.5	3292
2.5	2146
3.0	1720
5.0	758

Die Zahlen der zweiten Spalte drücken demnach die Wärme aus, welche sich entwickelt, wenn eine a Moleküle Wasser enthaltende

Salpetersäure mit (100—a) Molekülen Wasser vermischt wird; es ist die Wärmeentwickelung gleich der Differenz zwischen derjenigen, welche das Monohydrat, NO_3H, entwickelt, wenn es einerseits mit 100 Mol. Wasser, anderseits mit a Mol. Wasser vermischt wird; oder

$$(NO_3H.H_2, \dot{H}_2^{100-a}) = (NO^3H, H_2^{100}) - (NO^3H, H_2^a).$$

Nun habe ich in meiner Abhandlung über die Schwefelsäure gezeigt, dass die Wärmeentwickelung beim Mischen des normalen Hydrats mit Wasser genau der folgenden Formel entspricht

$$(SO^4H^2, aH_2 = \frac{a}{a+1.8615} . 17994 , \quad . \quad . \quad . \quad (A)$$

sofern die Wassermenge nicht 10 Moleküle übersteigt; dass aber von da an der Versuch einen geringeren Werth als die Formel giebt.

Es war zu erwarten, dass die Salpetersäure ein ähnliches Verhalten zeigen würde und zwar bis zu 5 Molekülen Wasser, weil das Molekül der Salpetersäure ein Aequivalent, während die Schwefelsäure zwei Aequivalente enthält. In der That zeigt sich auch genau dieses Phänomen.

Die entsprechende Wärmeentwickelung der Salpetersäure lässt sich durch folgende Formel ausdrücken

$$(NO^3H, aH_2) = \frac{a}{a+1.745} 9070^c, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (B)$$

wie es die folgende Zusammenstellung zeigt:

Tafel II.

a	$(NO^3H, a\dot{H}_2$ Formel B	$(NO^3H.\dot{H}_2^a, \dot{H}_2^{100-a})$ Versuch	$(NO^3H, 100\dot{H}_2$ Summa
0.175	826c	6650c	7476c
0.5	2020	5458	7478
1.0	3304	4174	7478
1.5	4193	3292	7485
2.5	5341	2146	7487
3.0	5735	1720	7455
5.0	6723	758	7481

Die 2. Spalte enthält die durch die Formel berechnete Wärme für die Reaction von 1 Mol. NO_3H auf a Mol. H_2O; die 3. Spalte enthält die durch den Versuch gefundene Wärme, welche resultirt, wenn ein Mol. $NO_3H.H_2^a$ mit (100—a) Molekülen Wasser vermischt wird. Die 4. Spalte ist die Summe dieser beiden Werthe, d. h. die Wärme, welche beim Mischen von 1 Mol. NO_3H mit 100 Mol. H_2O resultiren würde. Nun geben diese 7 Versuche einen mit dem Mittel

$$(NO^3 H, 100 \dot{H}_2) = 7477^c$$

völlig übereinstimmenden Werth, und die Gültigkeit der besprochenen Formel ist demnach für alle Werthe bis zu a = 5 erwiesen.

Ganz analog hiermit ist das Verhalten der Schwefelsäure (siehe l. c.), und ihr entspricht die folgende Zusammenstellung:

Tafel III.

a	$(SO^4 H^2, a\dot{H}_2)$ Formel A.	$(SO^4 H^2\ H^a_2, H^{100-a}_2)$ Versuch	$(SO^4 H^2, 100 \dot{H}_2)$ Summa
0	0	16850°	16850°
1	6288°	10578	16866
2	9320	7486	16806
3	11104	5742	16856
5	13112	3768	16880
9	14910	1910	16820

Auch hier findet eine vollständige Uebereinstimmung statt zwischen den Zahlen der 4. Spalte und dem Mittel

$$(SO^4 H^2, 100 H) = 16846^c.$$

Wenn man aber a einen grösseren Werth als 5 respective 10 giebt, dann entspricht die Formel nicht mehr dem Versuche. Während die Versuche über die Wärme beim Mischen der Säuren mit 100 Mol. Wasser, wie oben mitgetheilt, für Salpetersäure 7477° und für Schwefelsäure 16846° gegeben haben, entsprechen den Formeln die Werthe 8915° und 17665°, welche um 1438 und 819° den gefundenen Werth überschreiten. Ueber die Ursache dieser Abweichungen giebt nun die oben besprochene zweite Versuchsreihe eine interessante Erklärung.

Die zweite Versuchsreihe enthält die Bestimmungen der Wärme, welche resultirt, wenn eine wasserhaltige Säure mit einer ihrem Wassergehalt gleichen Quantität Wasser gemischt wird. Es entsprechen demnach die Resultate dieser Versuchsreihe der allgemeinen Formel $(NO^3 H . H^a_2, a\dot{H}_2)$; die Resultate sind in der folgenden Tafel zusammengestellt.

Tafel IV.

a	$(NO^3 H . H^a_2, aH_2)$
0.3125	1014°
0.625	1393
1.25	1556
2.5	1378

Tafel IV.

a	$(NO^3H.\dot{H}^2_2, a\dot{H}_2)$
5.0	653
10	139
20	— 14
40	— 15
80	+ 29
160	+ 74

Die 4 ersten dieser Werthe sind nur der 1. Versuchsreihe entlehnt; die 6 letzten Werthe bilden die Resultate der 2. Versuchsreihe. Aus diesen Zahlen resultiren nun die folgenden interessanten Resultate.

Wenn eine wasserhaltige Salpetersäure, $NO_3H + aH_2O$, mit derselben Wassermenge, welche sie schon enthält, aH_2O, verdünnt wird, dann wächst die Wärmetönung anfangs mit a, bis diese für a = 1.234 (siehe unten) ein Maximum erreicht, und beträgt dann 1556°. Wird aber die Säure schwächer, d. h. wird a > 1.234, dann nimmt die Wärmeentwickelung ab, so dass die Wärmetönung gar negativ wird, wenn die Säure 20 Mol. Wasser enthält. Die Wärmeabsorption bei der Mischung der Säure mit Wasser findet noch statt, wenn die Säure 40 Mol. Wasser enthält, und erst bei stärkerer Verdünnung tritt wieder eine Wärmeentwickelung hervor.

Während demnach sowohl die stärkeren, als die schwächeren Lösungen der Salpetersäure bei der Verdünnung mit einer entsprechenden Wassermenge eine Wärmeentwickelung zeigen, tritt hingegen bei den mittleren Verdünnungsgraden, wenn das Hydrat mit seinem 6—12fachen Gewicht Wasser verdünnt ist, eine Wärmeabsorption hervor, wenn dergleichen Lösungen mit etwa einem gleichen Volumen Wasser verdünnt werden.

Die gefundenen Zahlen lassen sich folgendermaassen controlliren. Die Versuche der Tafel I. zeigen, dass eine 5 Mol. Wasser enthaltene Säure bei der Verdünnung mit 95 Mol. Wasser eine Wärmeentwickelung von 758° giebt. Nach den Versuchen der Tafel IV. giebt aber dieselbe Säure, wenn sie nach und nach mit 5, 10, 20 und 40 Mol. Wasser vermischt wird, eine totale Wärmemenge gleich

$$653^\circ + 139^\circ - 14^\circ - 15^\circ = 763^\circ,$$

was mit der Zahl 758° ganz übereinstimmt. Nach Tafel I. und IV. giebt das Hydrat NO_3H, wenn es mit 320 Mol. Wasser verdünnt wird, eine Wärmemenge, die der folgenden Summe entspricht

$$6723 + 653 + 139 - 14 - 15 + 29 + 74^\circ = 7587^\circ.$$

Nach meinen im Jahre 1853 (l. c.) veröffentlichten Untersuchun-

gen gab der directe Versuch 7560° für eine Verdünnung mit etwa 300 Mol. Wasser, was demnach völlig mit jener Zahl übereinstimmt.

In der folgenden Tafel V. habe ich die Zahlenwerthe bezüglich der Salpetersäure zusammengestellt und zwar sowohl die Wärmeentwickelung, welche das Monohydrat giebt, wenn es mit verschiedenen Wassermengen verdünnt wird, als diejenige Wärmemenge, welche der Verdünnung einer Säure mit einer der in ihr schon enthaltenen gleichen Wassermenge entspricht.

Die Zahlen der 3. und 5. Spalte sind nach den folgenden Formeln berechnet:

$$(SO^4 H^2, a\dot{H}_2) = \frac{aC}{a+n} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (C)$$

$$(SO^4 H^2 . \dot{H}_2^{\bullet}, a\dot{H}_2) = \frac{anC}{(a+n)(2a+n)} \quad . \; . \quad (D)$$

indem $C = 9070^c$

$n = 1.745$

Aus der Formel D berechnet sich in bekannter Weise das Maximum der Wärmeentwickelung durch Differentiation; es findet statt für $a\sqrt{2} = n$.

Die Uebereinstimmung der berechneten Werthe mit den durch den Versuch bestimmten macht es ziemlich gleichgültig, welche von diesen man für Berechnungen benutzt. Die Formeln gelten aber, wie schon oben besprochen, nicht für höhere Werthe als $a = 5$.

Tafel V.

a	$(NO_3 H, aH_2 O)$		$(NO_3 H . H_2^{\bullet}, aH_2 O)$	
	Versuch	Formel C	Versuch	Formel D
0.5	2019°	2020°	1284°	1284°
1.0	3303	3304	—	1540
1.5	4185	4193	1572	1542
2.0	—	4844	—	1472
2.5	5331	5341	1388	1382
3	5757	5735	—	—
4	—	6316	—	—
5	6719	6723	653	—
10	7372	—	189	—
20	7511	—	—14	—
40	7497	—	—15	—
80	7482	—	+29	—
100	7477	—	—	—
160	7511	—	+74	—
320	7585	—	—	—

Die 2. Spalte zeigt das oben besprochene Phänomen, dass die Wärmeentwickelung bei der Mischung des Monohydrats mit Wasser fast dieselbe Grösse behält, wenn die Wassermenge zwischen 20 und 160 Molekülen liegt, und eine weniger genaue Untersuchung hätte leicht zu dem Schlusse führen können, dass das Wärmephänomen schon bei 20 Mol. Wasser beendet sei.

Bei der Schwefelsäure treffen wir eben dasselbe Phänomen und gewissermaassen noch deutlicher, nur dass es bei dieser Säure kein Mischungsverhältniss giebt, wo die Wärmetönung wie bei der Salpetersäure negativ wird. In meiner Abhandlung über die Schwefelsäure (dies. Berichte III, 496) enthält die Tafel II. die hierher gehörigen Bestimmungen, und es zeigt sich, dass bei der Schwefelsäure das Minimum der Wärmeentwickelung eintritt, wenn die zu verdünnende Säure 50 Mol. Wasser enthält. Ich habe später zur näheren Bestimmung der Lage des Minimums einige Untersuchungen über Säuren mit zwischen 20 und 50 Mol. Wasser hinzugefügt und gebe hier die ganze Reihe.

Tafel VI.

a	$(\dot{S}\dddot{H}_2^{\cdot}, aH_2)$
20	389c
30	236
40	193
50	174
60	202
100	206
200	248
400	328
800	216

Das Minimum zeigt sich unverändert bei $a = 50$. Ebenso wie bei der Salpetersäure zeigt auch die Schwefelsäure ein Maximum für eine Säure $SO^4H^2 + 1.284\,\dot{H}_2$, wenn diese Säure mit 1.284 Mol. Wasser verdünnt wird, weil die Wärmeentwickelung der Schwefelsäure der besprochenen Formel bis zu $a = 10$ genau folgt. Die Schwefelsäure zeigt aber ein zweites Maximum für $a = 400$, was bei der Salpetersäure nicht beobachtet ist, weil die Verdünnung dieser Säure nicht soweit fortgesetzt worden ist.

Die Ursache dieses eigenthümlichen Verhaltens der beiden Säuren ist sehr wahrscheinlich diejenige, dass die Wärmetönung bei dem Mischen der Säuren mit Wasser aus zwei Quellen entspringt, einerseits aus der gegenseitigen Reaction der Moleküle der Säure und des Wassers, und diese Reaction entspricht wahrscheinlich der

oben besprochenen Formel, deren Begründung ich schon früher gegeben habe; — andererseits aus der mechanischen Trennung der Moleküle bei der Verdünnung, für welche Wirkung eine Formel noch fehlt.

Die physischen Eigenschaften dieser Säuren in verschiedenen Verdünnungsgraden deuten auf ähnliche Ursachen hin. Ich werde in einer folgenden Mittheilung, in welcher ich die Molekularvolumina dieser Säuren besprechen werde, eine nähere Darlegung geben, hier werde ich mich darauf beschränken, einige Worte bezüglich der Molekularwärme dieser Flüssigkeiten hinzuzufügen.

Aus meinen Untersuchungen über die specifische Wärme wässeriger Lösungen (Pogg. Ann. 142, 337, im Auszug d. Ber. 3, 716) geht hervor, dass die Molekularwärme dieser Flüssigkeiten, d. h. die Wärmemenge, welche das der Formel dieser Flüssigkeiten entsprechende Gewicht um 1° zu erwärmen im Stande ist, für die concentrirteren Säuren grösser ist, als für das in den Säuren enthaltene Wasser; für die stärker verdünnten Säuren dagegen geringer als die dem Wasser entsprechende Wärmemenge. Um das der Formel $SO_3 + aH_2O$ entsprechende Gewicht der Säure zu erwärmen, sind folgende Wärmemengen nöthig:

Schwefelsäure.

a	Molekularwärme.
5	90° + 2.7°
10	180 + 2.0
20	360 + 0.8
50	900 — 0.4
100	1800 — 5.0
200	3600 — 9.0

Für die Salpetersäure sind die Zahlen nach der citirten Untersuchung die folgenden:

Salpetersäure.

a	Molekularwärme
10	180° + 6.4°
20	360 — 1.3
50	900 — 5.0
100	1800 — 8.0
200	3600 — 8.0

Nun zeigt es sich, dass für die Schwefelsäure bei $a = 50$ und für die Salpetersäure bei $a = 20$ sich das Phänomen so ändert, dass

für diese Werthe das calorimetrische Aequivalent der Säure gleich der in den Säuren enthaltenen Wassermenge wird, während es für geringere Werthe grösser und für grössere Werthe von a kleiner als dasjenige des Wassers wird. Eben für a = 50 bei der Schwefelsäure und bei a = 20 bei der Salpetersäure haben wir oben das Minimum der Wärmetönung gefunden. Es lässt sich demnach diese Uebereinstimmung folgendermaassen ausdrücken:

Das Minimum der Wärmeentwickelung bei der Verdünnung einer wasserhaltigen Salpetersäure oder Schwefelsäure mit einer dem Wassergehalt gleichen Wassermenge zeigt sich für denjenigen Verdünnungsgrad der Säure, wo die Molekularwärme (das calorimetrische Aequivalent) der Säure gleich derjenigen des in der Säure enthaltenen Wassers ist.

Ob diesem Satze eine grössere Anwendbarkeit zukommt, kann erst durch fernere Untersuchungen beantwortet werden. Auf die Wärmeentwickelung der Chlorwasserstoffsäure findet er keine Anwendung, weil für die Lösungen dieser Säure das calorimetrische Aequivalent stets geringer, als dem Wassergehalt entsprechend ist. Ich werde es nächstens näher besprechen.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, Mai 1873.

---

200. J. A. Groshans: Ueber die Natur der Elemente (nicht zerlegter chemischer Körper).

(Sechster Auszug aus einer Abhandlung in den *„archives neerlandaises"* Bd. IV, 1871 und Bd. VII., 1873 nebst neueren Bemerkungen).

(Eingegangen am 26. Mai; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

1) Ich will die Reihen von Beispielen beschliessen, indem ich zeige, dass die specifischen Gewichte der Körper, welche zu homologen Reihen gehören, $C_pH_qO_r$, bei gewöhnlicher Temperatur der Anzahl der Atome (den Summen $p + q + r$) nahezu direkt proportional sind und im umgekehrten Verhältniss der Werthe von m (dem Stellungsindex der betreffenden Körper in ihrer Reihe) stehen.

2) Diese (direkte oder umgekehrte) Proportionalität tritt für alle Körper einer Reihe hervor, wie ich früher dargethan habe, aber dann nur bei den Siede- oder genau entsprechenden Temperaturen.

3) Indessen, da zwei Körper solcher Reihen, die auf einander folgen, im Allgemeinen Siedepunkte zeigen, welche nur um eine geringe Zahl von Graden abweichen, so kann man ohne grossen Fehler zwei auf einander folgende Köper bei gewöhnlicher Temperatur

unter sich vergleichen, weil für Körper, die gleiche Siedepunkte hätten, die gleichen Temperaturen als entsprechende aufgefasst werden könnten.

4) Für alle Reihen, die ich wählen will, gilt:

$$m = \frac{q}{2}.$$

5) Ich werde die specifischen Gewichte mit den Werthen von m multipliciren, und es wird sich zeigen, dass dann die Produkte fast genau der Anzahl der Atome proportional sind.

Tabelle 1.

Aether von der Formel $C_n H_{2n} O_2$.

Alle Dichten beziehen sich auf 0° und von Hrn. H. Kopp beobachtet, ausser denen von $C_8 H_{16} O_2$ und $C_9 H_{18} O_2$, welche von den HH. Pierre und Puchot angegeben sind.

	D_0	m	Dm	n	Verhältniss der Produkte Dm
$C_2 H_4 O_2$	0.9984	2	1.99	8	
$C_3 H_6 O_2$	0.9447	3	2.83	11	8 : 11.85
$C_4 H_8 O_2$	0.9105	4	3.64	14	11 : 14.13
$C_5 H_{10} O_2$	0.9091	5	4.55	17	14 : 17.49
$C_6 H_{12} O_2$	0.8945	6	5.37	20	17 : 20.05
$C_7 H_{14} O_2$	0.8837	7	6.19	23	20 : 23.05
$C_8 H_{16} O_2$	0.8719	8	6.98	26	23 : 25.93
$C_9 H_{18} O_2$	0.8884	9	7.80	29	26 : 29.73
$C_{10} H_{20} O_2$	0.8793	10	8.79	32	29 : 31.97

Tabelle 2.

Aether von der Formel $C_n H_{2n} O_3$.

Alle Dichten D beziehen sich auf 13° ausser der von $C_8 H_{16} O_3$ (18.7°) und wurden von den HH. Frankland und Duppa und Hrn. Friedel beobachtet.

	Dt	m	Dm	n	Verhältniss der Produkte Dm
$C_5 H_{10} O_3$	1.042	5	5.31	18	
$C_6 H_{12} O_3$	0.9931	6	5.96	21	18 : 20.58
$C_7 H_{14} O_3$	0.9768	7	6.83	24	21 : 24.08
$C_8 H_{16} O_3$	0.9613	8	7.69	27	24 : 27.02
$C_9 H_{18} O_3$	0.9449	9	8.50	30	27 : 29.86

6) Ich will weiterhin für diese beiden Reihen die Werthe von $K = \frac{n}{D}$ der Körper in jeder Reihe vergleichen, für welche m denselben Werth hat.

Um diese Vergleichung zu erleichtern, stelle ich zuerst die Werthe von K für die vier ersten Aether $C_n H_{2n} O_2$ und diejenigen für die

isomeren Säuren $C_n H_{2n} O_2$ zusammen. Die Dichten der Säuren beziehen sich auf 0° und wurden von Hrn. H. Kopp beobachtet.

Tabelle 3.

Aether $C_n H_{2n} O_2$ und Säuren $C_n H_{2n} O_2$.

Gemeinsame Formeln	m	n	D₀ (Aether)	D₀ (Säuren)	K (Aether)	K (Säuren)
$C\ H_2\ O_2$	1	5		1.223		4.09
$C_2 H_4\ O_2$	2	8	0.9984	1.080	8.06	7.41
$C_3 H_6\ O_2$	3	11	0.9447	1.016	11.64	10.83
$C_4 H_8\ O_2$	4	14	0.9105	0.989	15.38	14.16
$C_5 H_{10} O_2$	5	17	0.9091	0.955	18.70	17.79

7) Die Säuren $C_n H_{2n} O_2$ haben bekanntlich viel höher liegen Siedepunkte, wie die isomeren Aether, und da nach Kopp die Dichten eines Aethers und einer isomeren Säure bei den Siedepunktstemperaturen gleich sind, so müssen die Werthe von K für die Säuren bei gewöhnlicher Temperatur nothwendigerweise kleiner sein, als die für die Aether von derselben Formel.

8) Die Siedepunkte der Aether $C_n H_{2n} O_3$ liegen im Allgemeinen etwa 30° über denen der Aether $C_n H_{2n} O_2$ bei demselben Werthe von m, und die Werthe von K bei gewöhnlicher Temperatur sind aus diesem Grunde für die Körper $C_n H_{2n} O_3$ geringer, als die von der Formel $C_n H_{2n} O_2$.

Tabelle 4.

m	$K = \frac{n}{D}$	
	$C_n H_{2n} O_3$	$C_n H_{2n} O_2$
5	17.27	18.70
6	21.15	22.36
7	24.57	26.03
8	28.09	29.82
9	31.75	32.64

9) Die Berichte von Hrn. Kopp (Ann. d. Chem. u. Pharm. 1856) gestatten, die Werthe von K bei den Siedepunkten für einen Körper der einen und einen Körper der anderen Reihe zu vergleichen.

		Ds Kopp	K
Kohlensäureäther	$C_5 H_{10} O_3$	0.8501	21.17
Propionsäureäther	$C_5 H_{10} O_2$	0.8108	20.97

10) Es lassen sich in Hinsicht auf die Dichten der Aether folgende Beobachtungen anstellen:

1) In jeder Reihe nehmen die Dichten ab, wenn der Werth von m steigt.

2) Bei gleichem Werthe von m sind die Dichten grösser für die Körper mit drei Sauerstoffatomen, als für die mit zweien, und

zwar desshalb, weil bei gleichem Werthe von m die Dichten der Anzahl der Atome von C, H und O proportional sind.

11) Es ist leicht, die Ursache für die Abnahme der Dichten von Körpern zu erkennen, welche in einer Reihe auf einander folgen, entsprechend ihrem Abstande vom ersten Körper.

Für die Aether der beiden Reihen kann man als erste Körper CH_2O_2 und CH_2O_3 annehmen, deren Atomenzahlen bezüglich gleich 5 und 6 sind.

Die Frage, ob diese ersten Körper in Wirklichkeit bestehen könnten, kommt erst in zweiter Linie in Betracht.

12) Nenne ich P die Anzahl der Atome eines ersten Körpers einer Reihe, so werden die Atomenzahlen der folgenden Körper, die eine Zunahme um CH_2, $2(CH_2)$ u. s. w. erfahren, bezüglich $= P + 3$ $P + 6$, $P + 9$ u. s. w. sein.

13) Bezeichnet p die Atomenzahl der Gruppe CH_2, deren erstes Atom (für die Aether, um welche es sich handelt) dem ersten Körper angehört, dessen Atomenzahl gleich P ist, so wird sich die Dichte eines Körpers im Allgemeinen durch die Formel ausdrücken lassen:

$$D = \frac{P + 3\,(p - 1)}{m\,(= p)} = \frac{P + 3\,(p - 1)}{p}$$

14) Da die Grenze dieses Bruches gleich 3 ist, so müssen sich sich die Dichten der auf den ersten folgenden Körper beständig einem festen Grenzwerthe nähern.

15) Die Uebereinstimmung der Formel (aus Paragraph 13) ist theoretisch dieselbe für alle beliebigen Körper.

16) Ist P grösser als 3, so werden die Dichten vom ersten Körper abnehmen, wenn m steigt.

Ist $P = 3$, so werden alle Körper der homologen Reihe (theoretisch) dieselbe Dichte haben, welche die der festen Grenze sein wird.

Ist P kleiner als 3, so wird der erste Körper die geringste Dichte zeigen, und die Dichten der folgenden Körper werden (wenn m steigt) bis zu dem festen Grenzwerth ansteigen.

17) Der letzte Fall, ein seltener und vielleicht einzig dastehender, ist der der Alkoholradicale von der Formel $C_n H_{(2n+2)}$, deren erster Körper H_2 nur zwei Atome enthält.

Da bei dieser Reihe der erste Körper nicht CH_2 enthält, so geht die Formel aus Paragraph 13 über in:

$$D = \frac{2 + 3p}{m\,(= p + 1)} = \frac{2 + 3p}{p + 1}$$

18) Ich habe die Siedepunkte und die Dichten bei gewöhnlicher Temperatur in eine Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 5.

Radicale $C_n H_{(2n+2)}$, s^0 Siedepunkt, D_0 und D_t Dichten bei 0^0 und t^0, W = Würtz, P und C = Pelouze und Cahours.

		m	n	s^0 W	s^0 P u. C	D_0 W	t	D_t P u. C
Dipropyl	$C_6 H_{14}$	7	20	62	68	0.7011	?	0.669
	$C_7 H_{16}$	8	23	88	93	0.7069	16°	0.699
Dibutyl.	$C_8 H_{18}$	9	26	106	117	0.7057	15°	0.726
	$C_9 H_{20}$	10	29	132	137	0.7247	?	0.741
Diamyl	$C_{10} H_{22}$	11	32	158	160	0.7413	16°	0.757
	$C_{11} H_{24}$	12	35	—	181	—	?	0.766
Dicapropyl . . .	$C_{12} H_{26}$	13	38	102	199	0.7574	20°	9.778

19) Für diese Reihe habe ich noch eine den Tabellen 1 und 2 für die Aether analoge aufgestellt.

Tabelle 6.

Radicale $C_n H_{(2n+2)}$. Dichten nach Pelouze und Cahours.

	D_t	m	Dm	n	Verhältniss der Produkte Dm
$C_6 H_{14}$	0.669	7	4.68	20	
$C_7 H_{16}$	0.699	8	5.59	23	20 : 23.9
$C_8 H_{18}$	0.726	9	6.53	26	24 : 26.9
$C_9 H_{20}$	0.741	10	7.41	29	26 : 29.5
$C_{10} H_{22}$	0.757	11	8.33	32	29 : 32.6
$C_{11} H_{24}$	0.766	12	9.19	35	32 : 35.3
$C_{12} H_{26}$	0.778	13	10.11	38	35 : 38.5

20) Betrachtet man die Werthe von K für die Aether $C_n H_{2n} O_2$ und $C_n H_{3n} O_3$ und für die Körper $C_n H_{(2n+2)}$ neben einander, so kann man sich überzeugen, dase die Werthe von K bei gewöhnlicher Temperatur in den drei betreffenden Reihen abnehmen, wenn die Siedepunkte steigen.

m	$C_n H_{2n} O_3$ K	$C_n H_{2n} O_2$ K	$C_n H_{(2n+2)}$ K
7	24.6	26.0	29.9
8	28.1	29.8	32.9
9	31.7	32.6	35.8
10		36.4	39.4

Rotterdam, den 23. Mai 1873.

201. W. Müller: Das Athmen der Frösche.

(Eingegangen am 26. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Ausgehend von dem Gedanken, dass bei zwei ähnlich organisirten Thieren von gleichem Körpergewicht das gefrässigere mehr Sauerstoff consumiren müsste, dass also die Beobachtung des beim Athmen gebundenen Sauerstoffs ein Mittel abgeben könnte für die Charakteristik der Thiere, habe ich eine grosse Reihe von Versuchen angestellt, um diese Methode an zwei nahe verwandten Thieren, dem grünen Teichfrosch — *Rana esculenta* — und dem braunen Grasfrosch — *Rana temporaria* — zu erproben. Anfangs waren die Versuche ganz entmuthigend, so sehr wichen sie in ihren Ergebnissen ab. Erst die Ueberlegung, dass namentlich die ausgewachsenen grünen Teichfrösche bei trüber Witterung sich ganz still verhalten und von der Jagd auf andere Thiere vielleicht vollständig fern bleiben und so hungernden Fröschen gleichzustellen sind, veranlasste eine derartige Veränderung, dass nur nach heiterer Witterung von einiger Dauer eingefangene Frösche der Beobachtung unterworfen wurden. Dadurch liessen sich dann in der That brauchbare Resultate erzielen, nur war noch die Vorsicht zu beobachten, dass junge, nicht ausgewachsene und verhältnissmässig stärker athmende Thiere mit älteren nicht in Vergleich gestellt wurden. Das Resultat der so ausgeführten Arbeit lässt sich folgendermassen zusammenfassen:

1) Einzelne Beobachtungen zeigen oft erhebliche Abweichungen von den Durchschnittszahlen, aber grössere Gruppen sprechen stets in demselben Sinn.

2) Der braune Grasfrosch verbraucht mehr Sauerstoff als der Teichfrosch von gleichem Gewicht, ein Ergebniss, welches mit einzelnen naturgeschichtlichen Daten recht gut übereinstimmt.

3) Während des Hungerns consumiren beide Frösche weniger Sauerstoff, doch bleibt der Unterschied zwischen beiden Arten wie vorher.

4) Beim Athmen der Frösche zur Winterzeit unterhalb des Wassers verzehren sie bei hinreichendem Wasservorrath ebenso viel Sauerstoff als beim Athmen in der Luft unter übrigens gleichen Verhältnissen.

5) Ueber 8 Stunden in einem Eisklumpen eingefrorene Frösche zeigten sich nach dem Losthauen lebend und athmeten normal.

In der Voraussetzung, dass weiter voneinander abstehende Gruppen von Thieren durch den für ihren Organismus aufgewandten Sauerstoff noch deutlicher zu charakterisiren als nahe verwandte Arten, wurde zum Vergleich den Fröschen ein Säugethier von annähernd gleichem Körpergewicht, eine Hausmaus — *Mus musculus* —, gegen-

übergestellt. Dieselbe gebrauchte mehr als die 24fache Menge an Sauerstoff, und somit war der behende Warmblüter durch die lebhaftere Oxydation deutlich gekennzeichnet.

---

202. Julius Thomsen: Untersuchung über die Wärmetönung beim Auflösen verschiedener fester, flüssiger und luftförmiger Körper in Wasser.

(Eingegangen am 5. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im Laufe meiner thermochemischen Untersuchungen habe ich nach und nach eine grössere Anzahl von Bestimmungen derjenigen Wärmemenge durchgeführt, welche beim Auflösen von Körpern in Wasser entweder entwickelt oder gebunden wird. Einige der Bestimmungen waren nothwendig für meine grösseren Arbeiten, andere habe ich nur gelegentlich gesammelt, wenn ich mit den fraglichen Körpern arbeitete, indem ich dann oft die zu benutzenden Lösungen im Calorimeter darstellte und gleichzeitig das eintretende Wärmephänomen bestimmte.

Die folgenden Bestimmungen bilden demnach kein abgerundetes Ganzes; auch ist es nicht mein Zweck, durch die Publikation derselben einen wesentlichen Beitrag zur Beurtheilung der Reaction des Wassers auf lösliche Körper zu geben; sie bilden aber ein ziemlich bedeutendes Material zur näheren Untersuchung dieser Frage, und ich glaube demnach, dass die Publikation denjenigen willkommen sein mag, die sich mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigen, zumal da es der Mehrzahl der gewöhnlich benutzten Werthe bedeutend an Genauigkeit fehlt.

In den folgenden Tafeln sind die Werthe für das Molekül berechnet, d. h. für dasjenige Gewicht, welches der beigefügten Formel entspricht. Je nachdem die Reaction das Auflösen der Körper, eine Wärmeentwickelung oder eine Wärmeabsorption zeigt, ist das Zeichen + oder — der Zahl vorangestellt. Auch ist in den Tafeln diejenige Wassermenge angegeben, welche zum Auflösen des fraglichen Körpers benutzt worden ist, und zwar drücken die Zahlen die Anzahl Moleküle Wasser aus, welche für jedes Molekül der fraglichen Substanz in der resultirenden Lösung zugegen ist. In mehreren Fällen ist die Untersuchung mit verschiedenen Wassermengen durchgeführt, wodurch auch verschiedene Werthe resultiren, und es ist bei der Benutzung der mitgetheilten Werthe desshalb auf die respective Wassermenge Acht zu geben. Sämmtliche Resultate beziehen sich auf eine Temperatur von etwa 18° C. Die Bestimmungen selbst habe ich in grösseren Gruppen der Orientirung halber zusammengestellt.

Stoff.	Formel.	Wassermenge in Molekül.	Wärmetönung pr. Molekül des Stoffs.	
1. Kryst. Chlor-, Brom- und Jodverbindungen.				
Chlornatrium	$NaCl$	200	— 1180c	
Chlorkalium	KCl	200	— 4440	
		100	— 4410	
Chlorammonium	$AmCl$	200	— 3880	
Chlorbaryum	$BaCl_2 + 2H_2O$	400	— 4930	
Bromnatrium	$NaBr$	200	— 150	
Bromkalium	KBr	200	— 5080	
Bromammonium	$AmBr$	200	— 4380	
Jodnatrium	NaJ	200	+ 1220	
Jodkalium	KJ	200	— 5110	
Jodammonium	AmJ	200	— 3550	
Goldchlorid kryst.	$Au_2Cl_6H_2Cl_2 + 7,3H_2O$*)	900	— 11700	
Kalium-Zinnchlorid	$K_2Cl_2 . SnCl_4$	800	— 3380	
*) Zufolge Analyse.				
2. Flüssige Chlorverbindungen und Brom.				
Zinnchlorid	$SnCl_4$	300	+ 29920c	
Titanchlorid	$TiCl^4$	1600	+ 57870	
Siliciumchlorid	$SiCl_4$	3000	+ 69260	
Phosphorchlorür	PCl_3	1000	+ 65140	
Brom	Br_2	600	+ 1080	
3. Salpetersaure Salze.				
Salpeters. Natron	$NaNO_3$	200	— 5060c	
- Kali	KNO_3	200	— 8520	
- Ammonium	$AmNO_3$	200	— 6320	
		100	— 6160	
- Silberoxyd	$AgNO_3$	200	— 5440	
- Baryt	BaN_2O_6	400	— 9400	
- Strontian	SrN_2O_6	400	— 4620	
- Bleioxyd	PbN_2O_6	400	— 7600	
4. Schwefelsaure Salze.				
Schwefels. Natron	$Na_2SO_4 + 10H_2O$	600	— 18810c	
		400	— 18760	
		200	— 18550	
		100	— 18130	
		50	— 17460	
- Natron	Na_2SO_4	400	— 60	
- Kali	K_2SO_4	400	— 6380	
- Ammoniak	Am_2SO_4	400	— 2370	
		200	— 2330	
- Thalliumoxyd	Tl_2SO_4	900	— 8600	
- Baryt	$BaSO_4$	—	— 5580	cfr. Pogg. Ann. CXLIII 399.
- Strontian	$SrSO_4$	—	0	
- Magnesia	$MgSO_4 + 7H_2O$	400	— 3910	
- Zinkoxyd	$ZnSO_4 + 7H_2O$	400	— 4240	
- Eisenoxydul	$FeSO_4 + 7H_2O$	400	— 4510	
- Manganoxydul	$MnSO_4 + 5H_2O$	400	+ 40	
	$MnSO_4 + 4H_2O$	400	+ 1770	

Stoff.	Formel.	Wassermenge in Molekül.	Wärmetönung pr. Molekül des Stoffs.	
Schwefels. Kupferoxyd	$CuSO_4 + 5H_2O$	400	— 2750	
	$CuSO_4 + H_2O$	400	+ 8720	
- Nickeloxyd	$NiSO_4 + 7H_2O$	800	— 4250	
- Cobaltoxyd	$CoSO_4 + 7H_2O$	800	— 3570	
- Cadmiumoxyd	$CdSO_4 \frac{1}{2}H_2O$	400	+ 2540	
- Yttererde	$YSO_4 + \frac{1}{2}H_2O$	400	+ 3560	
- Lanthanoxyd	$LaSO_4 + 3H_2O$	400	+ 1500	approx
- Beryllerde	$BeSO_4 + 4H_2O$	400	+ 1100	
- Thonerde Kali	$K_2SO_4 + Al_2S_3O_{12} + 24H_2O$	2400	— 20240	
- Chromoxyd-Kali	$K_2SO_4 + Cr_2S_3O_{12} + 24H_2O$	1600	— 22300	
	5. Essigsaure Salze.			
Essigs. Natron	$NaC_2H_3O_2 + 3H_2O$	400	— 4810°	
- Baryt	$Ba(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$	800	— 1070	
- Bleioxyd	$Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$	800	— 6140	
- Kupferoxyd	$Cu(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$	400	+ 160	
- Erbiumoxyd	$Er(C_2H_3O_2)_3 + \frac{3}{2}H_2O$	1000	+ 450	
	6. Kalisalze.			
Chlorkalium	KCl	200	— 4440°	
Bromkalium	KBr	200	— 5080	
Jodkalium	KJ	200	— 5110	
Chlorsaures Kali	$KClO_3$	400	— 10040	
Salpetersaures Kali	KNO_3	200	— 8520	
Unterschwefelsaures Kali	$K_2S_2O_6$	500	— 12990	
Schwefelsaures Kali	K_2SO_4	400	— 6380	
Chromsaures Kali	$K_2Cr_2O_7$	800	— 17030	
Uebermangansaures Kali	$K_2Mn_2O_8$	1200	— 19180	
Oxalsaures Kali	$K_2C_2O_4 + H_2O$	800	— 7410	
	7. Natronsalze.			
Chlornatrium	$NaCl$	200	— 1180°	
Bromnatrium	$NaBr$	200	— 150	
Jodnatrium	NaJ	200	+ 1220	
Salpetersaures Natron	$NaNO_3$	200	— 5060	
Schwefelsaures	$Na_2SO_4 + 10H_2O$	400	— 18760	
	Na_2SO_4	400	— 60	
Unterschwefligs.	$Na_2S_2O_3 + 5H_2O$	400	— 11370	
Kohlensaures	$Na_2C_2O_3 + 10H_2O$	800	— 16490	
Phosphorsaures	$Na_2HPO_4 + 12H_2O$	800	— 22920	
Phosphors. Ammon.-Natron	$NaAmHPO_4 + 4H_2O$	800	— 10750	
Pyrophosphorsaures	$Na_4P_2O_7 + 10H_2O$	1600	— 12060	
Borsaures Natron	$Na_2B_4O_7 + 10H_2O$	2500	— 25860	
Essigsaures	$NaC_2H_3O_2 + 3H_2O$	400	— 4810	
	8. Barytsalze.			
Chlorbaryum	$BaCl_2 + 2H_2O$	400	— 4930°	
Salpetersaur. Baryt	BaN_2O_6	400	— 9400	
Chlorsaur.	$BaCl_2O_6 + H_2O$	600	— 11240	
Unterschwefels. Baryt	$CaS_2O_6 + 2H_2O$	400	— 6930	
Aetherschwefels.	$Ba(C_6H_5 . SO_4)_2 + 2H_2O$	800	— 4870	
Essigsaur.	$Ba(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$	800	— 1070	
Unterphosphorigs.	$Ba(PH_2O_2) + H_2O$	800	+ 290	

Stoff.	Formel.	Wassermenge in Molekül.	Wärmetönung pr. Molekül des Stoffs.	
9. Krystallisirte Säuren.				
Selenige Säure	SeO_2	400	— 920c	
Jodsäure	JO_3H	200	— 2170	
Ueberjodsäure	JO_6H_5	240	— 1880	
Phosphorige Säure . . .	PO_3H_3	400	0	uppr.
Borsäure	$B_2O_3 + 3H_2O$	800	— 10780	
Oxalsäure	$C_2H_2O_4 + 2H_2O$	500	— 8560	
Bernsteinsäure	$C_4H_6O_5$	400	— 6680	
Weinsäure	$C_4H_6H_5$	400	— 3600	
Citronensäure	$C_6H_8O_7 + H_2O$	400	— 6430	
10. Flüssige Säuren.				
Schweflige Säure (condens.)	SO_2	300	+ 1500c	
Schwefelsäure, Anhydrid .	SO_3	1600	+ 39170c	
- 1. Hydrat .	$\frac{1}{2}(S_2O_7H_2)$	1600	+ 26900	
- 2. - .	SO_4H_2	1600	+ 17850	
- 3. - .	$SO_4H_2 + H_2O$	1600	+ 11580	
- mit 100 H_2O	$SO_4H_2 + 99H_2O$	1600	+ 1000	
Salpetersäurehydrat . . .	NO_3H	20	+ 7510	
		320	+ 7580	
Wasserhalt. Salpetersäure	$NO_3H + H_2O$	320	+ 4280	
	$NO_3H + 2H_2O$	320	+ 2740	
	$NO_3H + 3H_2O$	320	+ 1830	
Chlorwasserstoffsäure . .	$ClH.H_2O$	100	+ 11680	hypoth.
	$ClH.3H_2O$	100	+ 3820	
	$ClH.50H_2O$	100	+ 115	
Essigsäurehydrat	$C_2H_4O_2$	100	+ 150c	
11. Gasförmige Körper.				
Chlor	Cl_2	1000	+ 1870c	
Schwefelwasserstoff . . .	H_2S	900	+ 4750	
Kohlensäure	CO_2	1500	+ 5880	
Schweflige Säure . . .	SO_2	250	+ 7690	
Untersalpetersäure . . .	NO_2	300	+ 7750	
Ammoniak	H_3N	200	+ 8435	
Chlorwasserstoff . . .	HCl	300	+ 17310	
Bromwasserstoff	HBr	400	+ 19940	
Jodwasserstoff	HJ	500	+ 19210	

Unter den hier besprochenen Körpern findet man viele, deren Lösungswärme vorher nicht untersucht war. Dass diese zahlreichen Bestimmungen ein gutes Material für theoretische Betrachtungen darbieten können, mag wohl zweifellos sein. Es ist aber nicht meine Absicht vorläufig auf derartige Spekulationen einzugehen, nur möchte ich noch hier auf einige allgemeine Phänomene aufmerksam machen.

Die Mehrzahl der Salze, sowohl wasserfreie als wasserhaltige, lösen sich in Wasser unter Absorption von Wärme; doch giebt es ziemlich viele Salze, die selbst mit ihrem grössten Wassergehalt sich

unter Wärmeentwickelung in Wasser lösen. Es ist dieses z. B. der Fall mit den schwefelsauren Salzen des Manganoxyduls, des Cadmiumoxyds, der Yttererde, des Lanthanoxyds und der Beryllerde, wie auch mit den essigsauren Salzen des Kupferoxyds und des Erbiumoxyds, und mit dem unterphosphorigen Baryt.

Bezüglich der Grösse der Wärmeabsorption bei der Lösung zeigte sich oft eine Uebereinstimmung zwischen Salzen von gleicher Formel; es geben z. B. die 7 Mol. Wasser enthaltenden schwefelsauren Salze der Magnesia, des Zinkoxyds, Eisenoxyduls und Nickeloxyds annähernd denselben Werth. Man trifft aber auch ganz divergirende Beispiele; es zeigt z. B. der salpetersaure Baryt eine bedeutend grössere Wärmeabsorption als das entsprechende Bleisalz, während die essigsauren Salze dieser Basen das umgekehrte Verhalten zeigen.

Für die salpetersauren und schwefelsauren Salze der Alkalien treffen wir für gleiche Aequivalente fast dieselbe Differenz zwischen der latenten Wärme; es ist nämlich

R =	K	Na	Am
$R_2 N_2 O_6$	— 17040°	— 10120°	— 12640°
$R_2 SO_4$	— 6380	— 60	— 2370
Differenz	— 10660°	— 10060	— 10270

Auch zwischen den salpetersauren Salzen und Chlorverbindungen des Kalium und Natrium findet man annähernd dieselbe Differenz, aber bei den Ammoniakverbindungen ist die Differenz eine ganz andere, nämlich

R =	K	Na	Am
RNO_3	— 8520°	— 5060°	— 6320°
RCl	— 4440	— 1180	— 3838
Differenz	— 4080°	— 3880°	— 2440°

Auch ist zwischen der latenten Wärme der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen von Kalium, Natrium und Ammonium durchaus keine Uebereinstimmung.

Unter den Salzen zeigen die Kaliumsalze die grösste latente Wärme für gleiche Aequivalente; die latente Wärme der Natriumsalze ist aber bedeutend geringer, wenn die Verbindung einen grossen Wassergehalt hat.

Die untersuchten krystallisirten Säuren lösen sich alle unter Wärmeabsorption; selbst beim Auflösen des Anhydrids der selenigen Säure findet Wärmeabsorption statt. Bei einigen, wie der Borsäure und den organischen Säuren, ist die Wärmeabsorption sehr bedeutend. Dagegen zeigen alle untersuchten flüssigen Säuren beim Auflösen

in Wasser eine Wärmeentwickelung, die für die Schwefelsäure sehr bedeutend, für die Essigsäure aber nur sehr gering ist.

Die latente Lösungswärme der Salze steigt mit der Wassermenge, so dass demnach wässerige Lösungen von Salzen, die sich unter Wärmeabsorption in Wasser lösen, auch durch Verdünnung mit Wasser Wärme absorbiren. Aus den oben mitgetheilten Zahlen geht hervor, dass eine Lösung von schwefelsaurem Natron, die 50 Molcküle Wasser enthält, bei der Verdünnung mit 50, 150, 350 und 350 Molekülen Wasser folgende Wärmemengen absorbirt.

a	$(Na_2 SO_4 . H_2^{50}, aH_2)$
50	— 670°
100	— 1090
350	— 1300
550	— 1350

Hier nähert sich demnach die Wärmeabsorption bei der Verdünnung der Lösung einem Maximum, welches deutlicher aus den Zahlen hervorgeht, welche der Wärmeabsorption entsprechen, die solche Lösungen zeigen, wenn sie mit einer der in ihr enthaltenen gleich grossen Wassermenge verdünnt werden, nämlich

a	$(Na_2 SO_4 H_2^a, aH_2)$
50	— 670°
100	— 420
200	— 210
400	— 60

Ein etwas anderes Verhalten zeigt sich bei ebenfalls von mir untersuchter Wärmeabsorption, welche bei der Verdünnung einer Lösung von kieselsaurem Natron mit Wasser entsteht. Die Versuche geben folgende Resultate:

a	$(\dot{N}a_2 \ddot{S}i^3 \dot{H}_3^6, a\dot{H}_2$
37.5	— 880°
75	— 920
150	— 940
300	— 1170
600	— 1340

Während für das schwefelsaure Natron die Wärmeabsorption bei der Verdünnung der Lösung mit einer ihr entsprechenden Wassermenge mit der steigenden Wassermenge geringer wird, ist das Umgekehrte der Fall bei dem kieselsauren Natron, so dass eine Lösung, die 300 Mol. Wasser enthält, bei der Verdünnung mit anderen 300 Mol. eine Wärmeabsorption zeigt, die das anderthalbfache derjenigen ist, die eine nur $\frac{1}{8}$ derselben Wassermenge enthaltene Lösung zeigt.

Die Wärmeabsorption ist bei dem kieselsauren Natron sehr bedeutend; wie es aus den Zahlen hervorgeht, wird eine solche Lösung, die für jedes Mol. Natron (Na_2O) 3 Mol. Kieselsäure und 37.5 Mol. Wasser enthält, bei der Verdünnung mit 562.5 Mol. Wasser eine Wärmeabsorption von 5270° zeigen. Dass diese Wärmeabsorption als Resultat einer partiellen Zersetzung des Salzes durch die Wirkung des Wassers zu betrachten ist, habe ich schon vor mehreren Jahren (Pogg. Ann. 140, S. 538.) besprochen.

In der latenten Wärme mehrerer wasserhaltigen Salze lässt sich die latente Wärme des Wassers d. h. des Eises erkennen. Wenn ein Salz, das mit verschiedenen Wassermengen auftreten kann, in Wasser gelöst wird, dann wird die Wärmetönung, absolut gerechnet, desto geringer, je grösser die Wassermenge des Salzes ist; so zeigt z. B. das wasserfreie schwefelsaure Natron eine Wärmetönung von — 60°, dagegen das 10 Mol. Wasser enthaltende Salz — 18760°; es zeigt das schwefelsaure Kupferoxyd mit 1 Mol. Wasser + 8720°, dasjenige mit 5 Mol. Wasser dagegen — 2750°. Die Ursache dieses Unterschiede kann von doppelter Art sein; erstens kann die Affinität des Salzes zum Wasser in dem an Wasser ärmeren Salze nicht befriedigt sein, und es erfolgt deshalb eine der Affinität entsprechende Wärmeentwickelung; zweitens wird beim Auflösen der an Wasser reicheren Salze eine grössere Wärmemenge gebunden, weil eine grössere Wassermenge aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht. Ist die Affinität zum Wasser sehr gering, dann ist das Phänomen fast nur von der letzten Ursache abhängig. Die latente Wärme des Eises ist bei 0° — 1442°; wird aber die Lösung des Salzes bei etwa 20° vollzogen, dann addirt sich hinzu das 20-fache der Differenz der Molekularwärme des Wassers und Eises oder etwa — 180°, so dass die Lösungswärme für 1 Mol. Wasser (Eis) bei 20° etwa — 1620° beträgt.

Das schwefelsaure Manganoxydul krystallisirt bekanntlich mit 4 und 5 Mol. Wasser; die Affinität des 5. Moleküls ist sehr gering; die Differenz der Lösungswärme beträgt nach obigen Zahlen

$$40 - 1770 = -1730°$$

Für das phosphorsaure Natron und das phosphorsaure Natron-Ammoniak haben wir folgende Lösungswärmen.

$$f.(NaNaHPO_4 + 12H_2O) = -22920°$$
$$f.(NaAmHPO_4 + 4H_2O) = -10750$$
$$\text{Differenz: } f.(Na - Am + 8H_2O) = -12170°$$

Nun ist die Differenz (Na — Am) für die salpetersauren Salze + 1260°, für die schwefelsauren Salze $\frac{1}{2}$ 2310° = 1155°, im Mittel + 1208°, und es wird demnach die latente Wärme für 8 Mol. Wasser.

$$f.(8H_2O) = -12170° - 1208° = -13378°$$

oder für 1 Mol. Wasser

$$f.(H_2O) = -1672^c.$$

Eine ähnliche Grösse ist unverkennbar in der Lösungswärme des 10 Mol. Wasser enthaltenden kohlensauren Natron, denn

$$-16490 = -1649^c . 10.$$

Auch in dem schwefelsauren Natron zeigt sich eine etwas ähnliche Differenz zwischen dem wasserfreien und wasserhaltigen Salze

$$-18700 = -1870 . 10.$$

Fernere Untersuchungen werden jedoch erst näher darüber entscheiden können, ob solche Uebereinstimmungen mehr als ein Zufall sind. Möglicherweise würden solche Untersuchungen einen bedeutenden Beitrag zur Beantwortung der Frage bezüglich der Constitution der wasserhaltigen krystallisirten Salze liefern können.

Universitäts-Laboratorium zu Kopenhagen, Mai 1873.

---

203. Julius Thomsen: Hrn. Berthelot's Untersuchung über die Chlorwasserstoffsäure.

(Eingegangen am 5. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim).

Wiederholt habe ich darauf aufmerksam gemacht, dass man bei thermochemischen Untersuchungen ebenso wie bei allen quantitativen Bestimmungen vorzugsweise auf Genauigkeit seine Aufmerksamkeit richten muss; denn ungenaue Zahlenwerthe können wohl einen Begriff von der Natur einer bestimmten Reaction geben, aber sie lassen sich nicht mit einander combiniren, ohne dass Irrthümer resultiren.

Die vor Kurzem erschienenen Abhandlungen von Hrn. Berthelot: „*Sur la chaleur dégagée dans la réaction entre les hydracides et l'eau*" und „*Sur la constitution des hydracides dissous*" (*Bull. société chimique.* XIX. 351 u. 385.) veranlassen mich, auf diesen Punkt wieder zurückzukommen. In der fast gleichzeitig erschienenen Abhandlung: „*Méthodes calorimétriques*" (*Ann. chim. phys.* IV. 29. 94.) beschreibt Hr. Berthelot sehr detaillirt und weitläufig seine calorimetrische Methode, welcher Er eine grosse Genauigkeit beilegt. Seine oben besprochenen Versuche zeigen aber, dass es den Versuchen Hrn. Berthelot's noch sehr viel an Genauigkeit fehlt.

Wenn n die Anzahl Moleküle Wasser bezeichnet, welche die wässerige Chlorwasserstoffsäure enthält, dann ist die Wärmeentwickelung bei der Verdünnung einer solchen Säure mit einer (unendlich) grossen Wassermenge nach Hrn. Berthelot

$$Q = \frac{11620^c}{n}.$$

Die Form dieses Ausdruckes ist richtig; ich habe sie schon vor mehreren Jahren aus meinen noch nicht publicirten Versuchen abge-

leitet. Sie bildet nur einen speciellen Fall der von mir für derartige Reactionen aufgestellten allgemeinen Formel, wie ich es in folgender Mittheilung zeigen werde. Anstatt 11620° habe ich 11800° gefunden, und ich glaube, dass diese Zahl auch den Versuchen Berthelot's besser entspricht; davon wird jedoch hier weniger die Rede sein.

Die von Hrn. Berthelot gefundenen Werthe stimmen aber sehr schlecht mit der Formel überein, und zwar sind die Abweichungen derartige, dass sie hauptsächlich in einer ungenauen Arbeit ihren Grund haben. Eine Vergleichung der nach der Formel berechneten mit den gefundenen Werthen zeigt dieses sehr deutlich.

Bezeichnet n die Anzahl Moleküle Wasser der wässerigen Chlorwasserstoffsäure und n_1 diejenige Anzahl Wassermoleküle, mit welcher jene verdünnt wird, dann ist die Wärmeentwickelung nach obiger Formel

$$q = Q - Q_1 = \left(\frac{1}{n} - \frac{1}{n + n_1}\right) 11620^\circ$$

In der folgenden Tafel sind alle von Hrn. Berthelot mitgetheilten Versuche in der Art berechnet. Die erste Spalte giebt die Zusammensetzung der wässerigen Säure $HCl + nH_2O$, die zweite die zur Verdünnung der Säure benutzte Wassermenge $n_1 H_2O$, die dritte Spalte die nach der Formel resultirende Wärmemenge, die vierte Spalte die durch den Versuch gefundene Wärmemenge, und die fünfte die Differenz dieser beiden Werthe.

n	n_1	$Q - Q_1 = q$	Versuch	Differenz
2.17	240	5354° − 48° = 5306°	5310°	+ 4°
2.26	210	5142 − 55 = 5087	5150	+ 63
2.50	260	4648 − 44 = 4604	4470	− 134
2.745	180	4233 − 64 = 4169	4390	+ 221
2.77	190	4195 − 61 = 4134	4350	+ 216
2.93	200	3966 − 58 = 3908	3890	− 18
3.20	200	3632 − 58 = 3574	3770	+ 196
3.45	220	3368 − 52 = 3316	3610	+ 294
3.56	230	3264 − 50 = 3214	3170	− 44
3.70	120	3140 − 96 = 3044	3130	+ 86
3.99	240	2912 − 48 = 2864	2865	+ 1
5.07	280	2292 − 41 = 2251	2290	+ 39
6.70	160	1734 − 70 = 1664	1670	+ 6
10.54	240	1103 − 46 = 1057	1040	− 17
14.90	160	780 − 66 = 714	690	− 24
22.31	150	522 − 66 = 456	420	− 36
48.0	100	242 − 80 = 162	180	+ 18
50.4	100	230 − 80 = 150	175	+ 25
110.0	110	105 − 53 = 52	50	− 2

Ein Blick auf die Zahlen der letzten Spalte zeigt, wie schlecht die Resultate der Versuche mit den der Formel entsprechenden übereinstimmen, und tritt gar keine Regelmässigkeit in den Abweichungen hervor; die + und — wechseln ohne irgend eine Regel, und die Contraste folgen unmittelbar nach einander. Es geben z. B. die Säuren mit 2.50 und 2.745 Mol. Wasser Abweichungen von — 3 und + 5 pCt.; ebenso diejenigen mit 3.45 und 3.56 Mol. Wasser Abweichungen von + 8 und — 1 pCt. Derartige Sprünge in den Differenzen können nur aus Ungenauigkeit der Resultate entstehen, und zwar ist die Ungenauigkeit so gross, dass sie nur aus groben Beobachtungsfehlern entspringen können. Für die 5 Versuche, welche die grössten absoluten Abweichungen zeigen, ist die Wassermenge pro Molekül der Säure 4725, 3289, 3469, 3658 und 4021 Grm., so dass die Abweichungen Beobachtungsfehlern von 0°.03, 0°.07, 0°.06, 0°.05 und 0°.07 in der Ablesung des Thermometers entsprechen. Man sieht hieraus, wie weit die Versuche Berthelot's sich noch von der von Ihm beanspruchten Genauigkeit von 0°.01 bis 0°.005 entfernen, welche Er in seiner Abhandlung „*Méthodes calorimétriques*" in Aussicht stellt.

Es darf demnach wohl zweifellos sein, dass die Versuche von Hrn. Berthelot bezüglich der Wärmeentwicklung der Chlorwasserstoffsäure höchst ungenau sind.

Die eben besprochenen Versuche benutzt Hr. Berthelot, um die Existenz eines Hydrats $ClH + 8H_2O$ zu beweisen, indem Er sagt, dass der Lauf der Curve, welche die durch die Versuche bestimmte Wärmeentwickelung der Chlorwasserstoffsäure bildet, solche Aenderungen zeigt, dass sie ein Hydrat von der angegebenen Zusammensetzung anzeigt. Man richte aber einen Blick auf die in der obenstehenden Tafel enthaltenen 6 letzten Versuche, welche einer mehr als 8 Moleküle Wasser enthaltenden Säure entsprechen, und man wird wohl schwerlich irgend etwas finden, worin die Differenzen zwischen den experimentellen Resultaten und die der Formel entsprechenden für diese 6 Versuche sich von den Differenzen der ersten 13 Versuche unterscheiden; denn auch für die letzten 6 Versuche findet man + und — ohne Regelmässigkeit, und Differenzen von — 10 und + 10 pCt. folgen unmittelbar nach einander.

Für die Existenz eines Hydrates $ClH + 8H_2O$ lässt sich demnach durchaus keine Stütze in dem Verlauf der Wärmeentwickelung der Chlorwasserstoffsäure, wie sie von Hrn. Berthelot bestimmt ist, nachweisen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Mai 1873.

204. H. von Gegerfelt: Ueber die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Allylchlorür.

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

Bei der Addition von unterchloriger Säure zu Allylchlorür können sich, nach der jetzigen Ansicht über die Constitution der Allylverbindungen, zwei isomere Dichlorhydrine bilden, entweder das gewöhnliche Dichlorhydrin, oder das Allylalkoholchlorür, welches Tollens durch Addition von Chlor zu Allylalkohol dargestellt hat; es ist auch denkbar, dass beide gleichzeitig entstehen:

$$CH_2 = CH - CH_2Cl + HOCl$$
$$= CH_2Cl - CHOH - CH_2Cl, \text{ oder}$$
$$= CH_2OH - CHCl - CH_2Cl.$$

In den Annalen der Chemie und Pharmacie CLIV, 247 habe ich eine Untersuchung über diesen Gegenstand mitgetheilt. Ich hatte gefunden, dass sich bei der Addition von unterchloriger Säure zu Allylchlorür ein Dichlorhydrin bildete, welches die Eigenschaften des Allylalkoholchlorürs besass, zwischen 180—183° siedete und mit Natriumamalgam behandelt, allylalkoholhaltige Produkte gab.

Fast gleichzeitig hat L. Henry dieselbe Substanz untersucht aber gefunden, dass gewöhnliches Dichlorhydrin entsteht[1]). Er giebt den Siedepunkt zu 175—180° an; mit wässriger concentrirter Kalilauge gab es schon bei gewöhnlicher Temperatur Epichlorhydrin und hatte alle Eigenschaften und die Zusammensetzung des eigentlichen Dichlorhydrins.

Ich habe jetzt die Substanz von Neuem und in grösserer Menge dargestellt, um den Siedepunkt genau zu bestimmen und die Reactionen mit Kali und Salzsäure auszuführen, durch welche Tollens und Münder[2]) das Allylalkoholchlorür vom Siedepunkt 182° in das gewöhnliche Dichlorhydrin übergeführt haben.

Da ich die Darstellungsmethode etwas abgeändert habe, will ich sie hier nochmals beschreiben.

Einer verdünnten Lösung von unterchloriger Säure wurde nach und nach unter guter Abkühlung reines Allylchlorür zugesetzt. Anfangs schwimmt das Chlorür auf der Flüssigkeit, aber nach Aufnahme von unterchloriger Säure sinkt es zu Boden als ein schweres Oel, welches durch Schütteln mit Aether von der Quecksilberchloridlösung getrennt wurde. Nach Abdestillirung des Aethers wurde es mit Alkohol gemischt und, zur Abscheidung des gelösten Quecksilberchlorids, mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Flüssigkeit wurde der fractionirten Destillation unterworfen

---

[1]) Diese Berichte III, 352.
[2]) Diese Berichte IV, 681.

Die Hauptmenge wurde ziemlich leicht als eine constant bei 183° siedende Flüssigkeit erhalten (Thermometer in Dampf, 753.3^{mm} Barometerdruck). Die Fractionen zwischen 173—178° waren sehr gering geworden.

Dieses bei 183° siedende Chlorür wurde dann durch concentrirte wässrige Kalilösung in bei 117° siedendes Epichlorhydrin und dieses weiter durch Salzsäure in gewöhnliches Dichlorhydrin verwandelt, dessen ganze Menge, nach wenigen Fractionirungen, zwischen 176 bis 177° (Thermometer in Dampf) überging. A. Watt[1]) giebt den Siedepunkt des gewöhnlichen aus Glycerin, Essigsäure und Salzsäure dargestellten Dichlorhydrins zu 176—177° an (Thermometer in Dampf).

Somit entsteht bei der befolgten Darstellungsweise hauptsächlich ein mit dem Allylalkoholchlorür identisches Dichlorhydrin; das gewöhnliche Dichlorhydrin war, wenn überhaupt, nicht in so grosser Menge entstanden, dass es durch weiteres Fractioniren der zwischen 173—178° übergegangenen Antheile nachgewiesen werden konnte.

Schliesslich will ich bemerken, dass ich die Darstellungsmethode in verschiedener Weise abgeändert habe, zum Beispiel durch Anwendung von mehr oder weniger concentrirter unterchloriger Säure, durch ungleiche Grade der Abkühlung u. s. w., aber immer nur habe dasselbe Resultat erhalten können.

Gothenburg, 5. Juni.

---

205. Ad. Claus: Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 10. Juni.)

X. Ueber Dichlorbenzoësäure.

Vor einiger Zeit (diese Berichte V, 658) hatte ich Gelegenheit, beiläufig zu erwähnen, dass im Widerspruch mit den Angaben des Hrn. Otto bei der Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure aus der Benzoësäure auch im zerstreuten Licht mehrfachchlorirte Derivate erhalten werden — die auf diesem Wege entstehende Dichlorbenzoësäure habe ich durch Hrn. Dr. Pfeifer genauer untersuchen lassen und, wie die folgende Zusammenstellung ergiebt, in ihren Eigenschaften von den bisher beschriebenen Dichlorbenzoësäuren mehrfach unterschieden gefunden.

Ein Gemisch von 1 Theil Benzoësäure (und zwar für verschiedene Versuche Säure verschiedenen Ursprungs) mit 10 Theilen conc.

---

[1]) Diese Berichte V, 258.

Salzsäure und 50 Theilen Wasser wurde in einem, vor Zutritt des directen Sonnenlichtes geschützten Raum 2 Tage lang gekocht unter allmäligem Zusatz einer wässrigen Lösung von 3 Theilen chlorsaurem Kali, welche derart zugegeben wurde, dass das Volum der kochenden Flüssigkeit stets ziemlich das gleiche blieb. Die zuerst beim Erkalten und nachher durch wiederholtes Eindampfen der Mutterlauge nach einander erhaltenen Krystallisationen ergaben bei den Analysen, entsprechend ihrer leichteren Löslichkeit, zunehmende Chlorgehalte in der folgenden Reihenfolge:

I. Fraction = 23.77 pCt.
II. - = 26.8 -
III. - = 27.8 -
IV. - = 28.9 -

Und in einem andern Versuch:

I. Fraction = 20.05 pCt.
II. - = 29.8 -

Da die Monochlorbenzoësäure 22.6 pCt, die Dichlorbenzoësäure 37.17 pCt. enthält, so sieht man leicht, dass hier Gemenge der beiden Säuren vorliegen müssen. Ihre Trennung gelingt am leichtesten durch Ueberführung in die Baryumverbindungen. Zuerst scheidet sich beim Erkalten der heissen, mit kohlensaurem Baryt neutralisirten Lösung der monochlorbenzoësaure Baryt in langen, glänzenden, harten Nadeln ab, die nach einmaligem Umkrystallisiren das vollkommen reine Salz repräsentiren. Beim weiteren Eindampfen der davon abfiltrirten Lösung erhält man krystallinische Massen, die unter dem Mikroskop deutlich als Gemenge zu erkennen und ihrer Analyse nach Gemenge von monochlorbenzoësaurem und dichlorbenzoësaurem Baryt sind. Die davon getrennte Mutterlauge endlich liefert beim vorsichtigen Eindunsten kleine, kugelige Warzen, welche sich bei der Analyse fast genau nach der Formel: $Ba.2(C_7H_3Cl_2O_2)+3H_2O$ zusammengesetzt ergaben. Gefunden wurden 9.5 pCt Krystallwasser, und in dem bei 130° C. getrockneten Salz: 26.24 und 26.20 pCt. Ba (berechnet: 9.4 pCt. H_2O und 26.49 pCt. Ba). Durch Umkrystallisiren gereinigt, wird dieses Salz in feinen, glänzenden, oft bis ½ Zoll langen Nadeln erhalten, deren Analysen nun genau zu den berechneten Zahlen, nämlich 9.4 pCt. Krystallwasser und in der entwässerten Substanz 26.47 pCt. Ba und 27.28 pCt. Cl (berechnet: 27.46 pCt. Cl) führten. Das Salz ist in Wasser leicht löslich: 1 Theil (wasserfrei) bedarf 12.5 Theile Wasser von 28° C. zur Lösung.

Die aus dieser unzweifelhaft reinen Bariumverbindung abgeschiedene Dichlorbenzoësäure krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, weichen, seideglänzenden, verfilzten Nadeln, welche bei 156° C. schmelzen. Sie lässt sich unversetzt sublimiren, verflüchtigt sich in geringer Menge mit den Wasserdämpfen, schmilzt aber, wenn sie

rein ist, nicht unter kochendem Wasser. Die mit ihr ausgeführten Chlorbestimmungen ergaben einen Gehalt von 37.10 und 37.05 pCt. Cl (berechnet: 37.17 pCt.). In Aether und Alkohol ist die Säure leicht löslich, von Wasser (28° C.) sind 1257 Theile nöthig, um 1 Theil Säure zu lösen.

Das in feinen, schwach glänzenden, concentrisch-gruppirten Nadeln krystallisirende Calciumsalz enthält 2 Mol. Krystallwasser, entspricht also der Formel: $Ca.2(C_7 H_3 Cl_2 O_2) + 2H_2 O$. Gefunden wurden 7.8 pCt. Wasser (berechnet: 7.8 pCt), und aus dem entwässerten Salz 9.46 pCt. Ca (berechnet: 9.52 pCt.).

Die hier mitgetheilten Thatsachen über die, durch directe Chlorirung der Benzoësäure erhaltene, 2-fach gechlorte Säure stimmen in mancher Hinsicht nicht überein mit den Angaben, die bis jetzt über Dichlorbenzoesäuren vorliegen. Hr. Beilstein (Ann. Chem. Pharm. CLII, 227) giebt für seine, durch Einwirkung von Chlorkalk auf Benzoësäure erhaltene Dichlorbenzoësäure, die nach seinen Untersuchungen mit der, durch Oxydation des Dichlortoluols entstehenden, Säure identisch ist, den Schmelzpunkt zu 201° C. an und findet das Calciumsalz dieser Säure mit 3, das Baryumsalz mit 4 Mol. H_2O krystallisirend und das letztere Salz durch seine Schwerlöslichkeit charakterisirt (100 Theile $H_2 O$ von 18° C. nur 1.1 Theil Salz lösend l. c. 233). Für die von Hrn. Otto (Ann. Chem. Pharm. CXXII, 147) aus Dichlorhippursäure dargestellte Dichlorbenzoësäure ist dagegen der Schmelzpunkt bei 196—197° C. gefunden, während der Wassergehalt und die Krystallform ihres Calcium- und Bariumsalzes genau mit den obigen Angaben übereinstimmen.

Ich lasse soeben nach der Methode des Hrn. Beilstein Dichlorbenzoësäure darstellen, um durch eine vergleichende Untersuchung zu entscheiden, ob die erwähnten Differenzen in der That auf der Isomerie der beiden Dichlorbenzoësäuren beruhen.

XI. Azophenylen und Azobenzoësäuren.

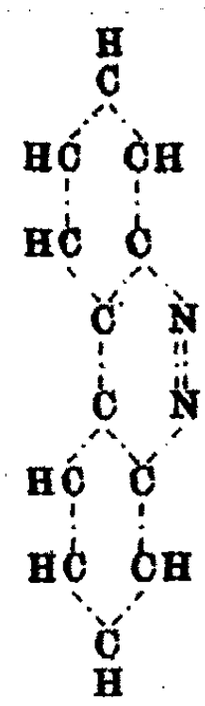
Meine früheren Mittheilungen über die Bildung des Azophenylens kann ich heute dahin vervollständigen, dass auch bei der Destillation des metaazobenzoësauren Kalks das gleiche Azophenylen wie aus para- und orthoazobenzoësaurem Kalk erhalten wird. Und zwar habe ich die hierauf bezüglichen Versuche mit Metaazobenzoësäure ausgeführt, welche aus, einerseits durch directe Nitrirung der Benzoësäure, andererseits aus Metanitrozimmtsäure gewonnener Metanitrobenzoësäure dargestellt war. Was die Metaazobenzoësäure anbetrifft, so theilt dieselbe die unhandlichen Eigenschaften mit ihren beiden Isomeren und ist im Aeussern so gut wie gar nicht von ihnen verschieden. Ihr Kalksalz jedoch charakterisirt sich den Kalksalzen der letzteren gegenüber durch seine Leichtlöslichkeit in Salmiak, so dass

aus einer Lösung von metaazobenzoësauren Ammoniak mittelst Chlorcalcium kaum eine Fällung erfolgt. Trotz der unerquicklichen Eigenschaften der Azobenzoësäure lasse ich doch ihr vergleichendes Studium fortsetzen, und wenigstens soviel kann ich schon jetzt nach den von Hrn. Ruckert erhaltenen Resultaten anführen, dass die verschiedene Färbung der Ortho- und der Paraazobenzoësäure, die bis jetzt eigentlich als das hauptsächlichste Unterscheidungsmerkmal für beide gelten musste, nur durch Verunreinigungen bedingt ist. Wir haben mit mehrfach gereinigter, aus Paranitrozimmtsäure dargestellter Paranitrobenzoësäure eine nur mehr noch schwach gelb gefärbte Paraazobenzoësäure erhalten.

Auch die Darstellung von Mono- und Di-Chlorazobenzoesäuren aus den entsprechenden Nitro-Chlorbenzoësäuren habe ich in Angriff nehmen lassen, und Hr. Lotz, der diesen Theil der Untersuchungen übernommen hat, beschäftigt sich ferner mit dem eingehenderen Studium von Azobenzolsulfonsäuren, deren eine er bereits aus der, durch Nitriren der Benzolsulfonsäure erhaltenen Nitrosäure mittelst Natriumamalgam dargestellt hat. Eine zweite Azobenzolsulfonsäure wird ebenso aus der, beim Behandeln von Nitrobenzol mit Schwefelsäure entstehenden, Nitrobenzolsulfonsäure bereitet — und ich habe alle Hoffnung, mit Hülfe der letzteren Azosäuren, die krystallisirbar zu sein scheinen, die Constitution aller hierher gehöriger Verbindungen aufklären zu können.

Für das Azophenylen hatten wir als den wahrscheinlichsten Ausdruck seiner Structur die Formel:

aufgestellt. Eine andere Erklärung lässt sich aber auch mit Beibehaltung der, gewöhnlich für die Azoverbindungen angenommenen. Stickstoffbindung ableiten, wenn man die beiden Phenylkerne als miteinander zusammenhängend annimmt. Man gelangt dann zu einer Structurformel, wie sie etwa das folgende Schema ausdrückt:



Eine Formel, die, wie man leicht sieht, der gegenwärtig wahrscheinlichsten Structur des Anthracens correspondirt, die, wenn ich so sagen darf, ein Anthracen repräsentirt, welches an Stelle zweier, im Kern 3-werthig gebundener, CH Gruppen zwei Stickstoffatome enthält. Aus den bis jetzt bekannten Thatsachen wüsste ich keinen Grund abzuleiten, der die eine oder die andere der beiden angeführten Formeln für das Azophenylen wahrscheinlich machte. Nur das Eine ist hervorzuheben, dass, wenn die letztere Formel der Constitution des Azophenylens entspricht, dieses direct aus dem Azobenzol, beim Durchleiten seines Dampfes durch ein glühendes Rohr, gebildet werden müsste. Solche Versuche, bei denen Azobenzol-Dampf über glühenden Kalk etc. geleitet wurde, habe ich nun allerdings früher schon in anderer Absicht ausgeführt. Allein das war zu einer Zeit, in der wir das Azophenylen noch nicht kannten, und ich halte es für sehr leicht möglich, dass damals geringe Mengen dieses Körpers im Gemisch mit unverändertem Azobenzol übersehen wurden. Ich beabsichtige daher, jetzt diese Versuche von Neuem wiederaufzunehmen

Aus dem Bromazophenylen hat Hr. Ruckert vergeblich versucht durch Behandeln mit Ammoniak, in alkoholischer oder wässriger Lösung, ein Amid zu erzeugen. Es wird in beiden Fällen unter Bildung von Bromammonium Azophenylen regenerirt. Dagegen entsteht bei der Einwirkung eines Nitrirungsgemisches oder beim Kochen mit rauchender Salpetersäure aus dem Azophenylen ein Nitroprodukt, welches durch Reductionsmittel in eine Amidoverbindung übergeführt wird. Mit der Untersuchung dieser Produkte, sowie mit dem Studium einer weiteren Reihe von Reactionen, die über die Natur des Azophenylens Aufschluss zu geben versprechen, ist Hr. Ruckert gegenwärtig im hiesigen Laboratorium beschäftigt.

Schliesslich möchte ich erwähnen, dass ich auch die Azozimmt-

säuren mit in den Kreis meiner Untersuchungen gezogen habe, namentlich in der Absicht, die bei der Destillation ihrer Kalksalze entstehenden Produkte, die wahrscheinlich in naher Beziehung zum Indol stehen werden, zu studiren. Soweit meine bis jetzt nur im Kleinen ausgeführten Vorversuche reichen, entsteht aus dem paraazozimmtsauren Kalk ein, dem Geruch nach lebhaft an Naphtalin erinnernder, Körper, den ich bis jetzt jedoch noch nicht rein und krystallisirt erhalten habe. Wenn dieser Körper, wie es nach den früheren Angaben der HH. Baeyer und Emmerling über die Bildung von Indol aus Nitrozimmtsäure höchst wahrscheinlich ist, wirklich Indol ist, so werden sich für die Constitution dieser letzteren Verbindung aus dem Vergleich mit der Struktur des Azophenylens interessante neue Gesichtspunkte ergeben, auf deren Erörterung jedoch näher einzugehen ich mir für eine spätere Mittheilung nach Abschluss meiner Versuche vorbehalte.

XII. Zur Kenntniss des Sulfoharnstoffs.

Im Anschluss an meine frühere vorläufige Mittheilung (diese Berichte IV, 145) habe ich Hrn. Dr. König veranlasst, die Einwirkung von Salpeteräther auf Sulfoharnstoff und Schwefelcyanammonium genauer zu studiren.

Zunächst ist die dabei gefundene Thatsache von Interesse, dass wirklich, wie ich schon früher vermuthet habe, der Sulfoharnstoff durch Salpeteräther in Schwefelcyanammonium rückverwandelt wird; denn übergiesst man absolut reinen Sulfoharnstoff, der mit Eisenchlorid keine Spur von Rothfärbung mehr zeigt, mit Salpeteräther, so giebt die entstehende Lösung sofort Rhodan-Reaction; danach ist es natürlich selbstverständlich, dass für beide Substanzen die Reaction mit dem Aether in der nämlichen Weise erfolgt. Neben Stickoxyd und Stickstoff, die in Strömen entweichen, wird als Hauptprodukt ein gelbrother Körper erhalten, der, nur in geringer Menge in Lösung bleibend, sich als flockiger Niederschlag ausscheidet. Durch Auskochen mit Wasser, Alkohol und Schwefelkohlenstoff (von welchem letzteren jedoch kein Schwefel ausgezogen wird) gereinigt, stellt diese Substanz ein gelbes Pulver dar, welches im Wesentlichen alle Eigenschaften des sogen. Pseudosulfocyans besitzt. Die Analysen, die für bei verschiedenen Versuchen erhaltene Substanz übrigens auch untereinander bemerkliche Differenzen zeigen, stimmen jedoch nur wenig mit der meist angenommenen Formel des Pseudosulfocyans: $C_3 N_3 HS_3$ überein.

	Gefunden.			Berechnet.
	I.	II.	III.	
C	22.23	22.82	24.07	20.57
H	2.10	2.52	2.41	0.57
N	25.0	—	—	24.00
S	—	—	—	54.86

Es scheinen demnach noch geringe Mengen von Nebenprodukten gebildet zu werden, welche diese Differenzen bedingen, von deren näherer Untersuchung jedoch abgesehen wurde.

Etwas anders verläuft die Reaction für den Sulfoharnstoff, wenn kein reiner, sondern Salpetersäure haltender Salpeteräther verwendet wird, dann erhält man nämlich im Anfang derselben die Ausscheidung eines farblosen Krystallpulvers, wie ich es in meiner früheren Notiz beschrieben habe, und dieses besteht im Wesentlichen aus salpetersaurem Sulfoharnstoff. Für die Zersetzung des Schwefelcyanammoniums hat die Gegenwart der Salpetersäure in dieser Beziehung keinen Einfluss.

Wir haben weiter gefunden, dass sich die Methode des Hrn. Reynold, Schwefelcyanammonium in Sulfoharnstoff überzuführen, bedeutend vereinfachen lässt, insofern man dazu den ersteren nicht in fester Form und nicht im trocknen Zustand darzustellen braucht. Sobald in dem nach der Millon'schen Vorschrift bereiteten Gemisch von Alkohol, Ammoniak und Schwefelkohlenstoff der letztere gelöst ist, was man zweckmässig durch schwaches Erwärmen beschleunigen kann, dampft man die ganze Lösung bis zu der Concentration, bei welcher etwa Schwefelcyanammonium auskrystallisiren würde, ein, bringt dann die Flüssigkeit in eine kleinere, nur etwa zur Hälfte damit angefüllte Schaale und erhitzt nun schnell über freiem Feuer, bis die braungewordene Masse feinblasig bis zum Rande aufschäumt und sich weisse Dämpfe zu entwickeln beginnen. Entfernt man jetzt das Feuer und giesst sofort in die heisse Masse kaltes Wasser, so lange noch ein Aufbrausen dabei stattfindet, so erhält man nach dem vollständigen Erkalten eine äusserst reichliche Ausscheidung der schönen, seideglänzenden Krystalle, die dem unreinen Sulfoharnstoff so charakteristisch ist. Man spült dieselben am besten mit kaltem Alkohol ab, krystallisirt sie aus Wasser um und verwandelt die Rhodanammonium haltende Mutterlauge durch erneutes rasches Eindampfen in neue Mengen Sulfoharnstoff. Auf diese Weise gelingt es leicht, innerhalb einiger Tage Pfunde von Sulfoharnstoff darzustellen.

Dadurch, dass ich das Eindampfen von Schwefelcyanammoniumlösungen über die oben beschriebene Grenze ausdehnte oder dass ich geschmolzenen Sulfoharnstoff über freiem Feuer stärker, aber nicht bis zum Trockenwerden erhitzte, ist es mir geglückt, eine Reihe schwefelhaltiger höchst interessanter Verbindungen zu erhalten, die als intermediäre Produkte zwischen Sulfoharnstoff und Melam aufzufassen sind. Von diesen Verbindungen, die nur äusserst schwierig, erst nach dutzendweise wiederholtem fractionirten Krystallisiren rein zu erhalten sind, habe ich bis jetzt drei zu isoliren vermocht. Ihrer Zusammensetzung nach entsprechen dieselben nach vorläufigen Analysen wahrscheinlich den folgenden Formeln:

I. $(Cy_3)\begin{matrix}(NH_2)_2\\SH\end{matrix}$;

II. $(Cy_3)\overset{(NH_2)_2}{}\text{—}NH\text{---}(Cy_3)\begin{matrix}NH_2\\SH\end{matrix}$;

III. $(Cy_3)\overset{(NH_2)_2}{}\text{—}NH\text{---}(Cy_3)\overset{NH_2}{}\text{—}NH\text{-}\ (Cy_3)\begin{matrix}NH_2\\SH\end{matrix}$

Die Substanz I. ist die in heissem und kaltem Wasser schwerlöslichste, daraus in kleinen Warzen krystallisirend, bis jetzt nur gelb gefärbt erhalten.

II. ist in heissem Wasser am leichtesten löslich und bildet beim Erkalten eine vollkommene Gallerte.

III. ist in kaltem Wasser leichter löslich als II. und scheidet sich beim Eindampfen der Lösung krystallinisch ab.

Alle drei Verbindungen reagiren schwach sauer und lösen sich in Kali leicht auf, sie entwickeln beim Kochen mit verdünnter Salzsäure Schwefelwasserstoff und liefern dann chlorhaltige Produkte. II. und III. geben mit Eisenchlorid die nämliche Reaction wie Rhodanverbindungen, aber mit essigsaurem Blei einen Niederschlag, der leicht in heissem und auch in vielem kalten Wasser löslich ist. Die weitere Untersuchung dieser, in mancher Hinsicht ein ganz merkwürdiges Verhalten zeigenden, Substanzen setzt Hr. Seippel gegenwärtig im hiesigen Laboratorium fort, und hoffe ich, in Bälde Ausführlicheres darüber berichten zu können.

Freiburg i. B., den 7. Juni 1873.

---

206. Louis Henry: Ueber die Propargylverbindungen.

(Vorläufige Mittheilung.)

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

Ich hoffe in nächster Zeit den ersten Theil meiner Untersuchungen über die Propargylverbindungen definitiv veröffentlichen zu können. Statt bis zur Vollendung dieser Arbeit zu warten, halte ich es für nützlich, schon heute die erhaltenen Resultate übersichtlich mitzutheilen.

Ausser den Methyl- Aethyl- und Amyl-Propargyläthern, die ich schon früher[1]) zur Kenntniss gebracht habe, habe ich seitdem das Bromid und den Essigsäure-Propargyläther erhalten.

Das Bromid C_3H_3Br ist eine dem Allylbromid analoge Flüssigkeit. Seine Dichte ist bei 20° gleich 1.52. Es siedet bei 88° — 90°

[1]) Diese Berichte V, S. 449.

Ich erhielt es durch Einwirkung von PBr_3 auf Propargylalkohol. Es bildet sich aber unter diesen Umständen immer eine beträchtliche Menge seines Additionsproductes mit HBr oder $C_3H_4Br_2$.

Den Essigsäure-Propargyläther erhält man bequem durch Einwirkung von Chloracetyl auf Propargylalkohol. Es ist eine Flüssigkeit von ziemlich unangenehmen Geruche. Seine Dichte ist bei 12° gleich 1.0031. Es siedet bei 124°—125°. Ich hatte geglaubt, das Propargylchlorid direct, wie man leicht das Allylchlorid erhält, nämlich durch Einwirkung von HCl auf den Alkohol, selbst zu erhalten. Man erhält aber auf diese Weise nur das Additionsprodukt.

Die Einwirkung von rothem Phosphor und Jod auf Propargylalkohol geht regelmässig vor sich. Ich habe mir auf diese Weise bis jetzt noch nicht ein Produkt von Propargyljodid verschaffen können, welches man einer Analyse unterwerfen könnte.

Das Propargyljodid C_3H_3J scheint mir gegen 120° zu sieden. Es zersetzt sich grösstentheils, wenn man es unter gewöhnlichem Drucke zu destilliren sucht.

Die Einwirkung des Propargylbromids auf Kaliumsulfocyanat in alkoholischer Lösung gibt leicht das Sulfocyanat C_3H_3CNS. Es ist eine ölige Flüssigkeit, die stark nach Senföl riecht. Als dieses Produkt destillirt wurde, zersetzte es sich vollständig. Ich hoffe später nachzuweisen, ob es ein wahres Sulfcyanat oder ein Senföl ist.

Der reine Propargylalkohol siedet bei 114°—115°. Die Analyse dieses Produktes hat Zahlen gegeben, die vollständig übereinstimmen mit der berechneten Zusammensetzung.

Seine Reinigung, das heisst seine Entwässerung bietet bestimmte Schwierigkeiten dar; denn man kann zu diesem Zwecke nicht wasserfreien Baryt anwenden. Er verbindet sich nämlich lebhaft damit, indem er ein Produkt gibt, welches in kleinen Blättchen krystallisirt und der Formel

$$\left.\begin{matrix} HO.C_3H_2 \\ HO.C_3H_2 \end{matrix}\right\rangle Ba + C_3H_3HO$$

entspricht.

Die Darstellung dieses Körpers durch Einwirkung von KHO auf den einfach gebromten Allylalkohol C_3H_4BrHO ist leicht, wie ich schon mitgetheilt habe. Die Ausbeute dieser Operation bleibt aber weit hinter der Theorie zurück. Die Reaction ist in der That ziemlich complicirt. Ausser dem Propargylalkohol bildet sich in beträchtlicher Menge das Aether-Oxyd des einfach gebromten Allylalkohols

$$\left.\begin{matrix} C_3H_4Br \\ C_3H_4Br \end{matrix}\right\rangle O.$$

Dieser Aether macht den grössten Theil des unlöslichen Produktes aus, welches man während der ersten Destillation des wässerigen Productes, welches den Propargylalkohol enthält, aufsammelt. Ich glaubte anfangs, es wäre unzersetzt gebliebener einfach gebromter Allylalkohol.

Dieser Aether ist eine farblose Flüssigkeit von ziemlich schwachem Geruche. Seine Dichte ist bei 17° gleich 1.7. Er siedet bei 212°—215. Die Dampfdichte wurde gleich 8.91 gefunden, die berechnete ist 8,84. Man findet darin 62.38 pCt. Br; die Formel verlangt 62.50 pCt. Durch Einwirkung von KHO hoffe ich daraus den Propargyläther selbst

$$\begin{matrix} C_3H_3 \\ C_3H_3 \end{matrix} \!\!>\!\!O$$

zu erhalten. Ich habe allen Grund zu glauben, dass sich diese Reaction schon während der Darstellung des Propargylalkohols vollzieht und sich als Nebenprodukte, neben $(C_3H_4Br)_2O$, $(C_3H_3)_2O$ und das zwischen diesen beiden Aethern liegende Produkt

$$\begin{matrix} C_3H_4Br \\ C_3H_3 \end{matrix} \!\!>\!\!O$$

bilden.

Anstatt eines Produktes würde uns die Einwirkung von KHO auf einfach gebromten Allylalkohol C_3H_3BrHO deren in der That vier geben. Ich werde nächstens das Studium dieser und anderer Fragen, welche mir zu lösen übrig bleiben, ernstlich wieder aufnehmen. Ich bin heute im Besitze von mehr als 5 Kil. reinem Tribromhydrin, welche zur Darstellung von Propargylalkohol bestimmt sind.

Hr. Tollens bemerkte, dass die Allylverbindungen im Allgemeinen denselben Siedepunkt wie die correspondirenden primären Propylverbindungen haben. Aus meinen Bestimmungen resultirt bis jetzt, dass die Propargylverbindungen im Allgemeinen 18_0 -20° höher sieden als die Allylverbindungen derselben Art.

Man sieht, dass, während die Elimination des ersten Moleküls Wasserstoff H_2 keinen Einfluss auf die Flüchtigkeit der Propylverbindungen ausübt, dieses nicht der Fall ist bei der Elimination des zweiten Moleküls.

Loewen, den 8. Juni 1873.

207. L. Bisschopinck: Ueber die gechlorten Acetonitrile.

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

Hr. L. Henry bemerkt im Laufe seiner Arbeit über das Nitril der Aethyl-Glycolsäure $(C_2H_5O)CH_2 - - CN$ [1]), wie sonderbar und allen auf Analogien beruhenden Vorhersehungen entgegengesetzt es ist, dass dieses Product weniger flüchtig ist, als sein entsprechendes saures, das Aethylcyanoformiat.

CH_2 (C_2H_5O)	Siedepunkt.	CO (C_2H_5O)	Siedepunkt.
CN	134°—135°	CN	115°—116°

Er bemerkt gleichfalls als nicht weniger überraschend, dass das Trichloracetonitril $CCl_3 - - CN$ bei 81°, bestimmt von HH. Dumas und Leblanc [2]), siedet, während das Acetonitril selbst $CH_3 - - CN$ beinahe bei derselben Temperatur siedet (82° Arm. Gautier) [3]). Es wäre interessant, die Eigenschaften der Substitutionsproducte dieser Körper im Vergleich mit dem ursprünglichen Producte aufmerksam zu untersuchen. Auf Veranlassung des Hrn. Henry habe ich dieses Studium unternommen.

Die gechlorten Acetonitrile sind noch wenig bekannte und wenig studirte Körper. Ich weiss nicht, ob man seit dem Jahre 1847, wo die HH. Dumas und Leblanc das Trichloracetonitril zur Kenntniss brachten, von Neuem auf diesen Gegenstand zurückgekommen ist. Hr. Engler beschäftigte sich im Laufe seiner Untersuchungen über die Nitrile beiläufig mit dem Monochloracetonitril. Das, was er über dieses Produkt sagt, ist sehr unvollständig [4]). Was das Dichloracetonitril anbetrifft, so ist dasselbe ein vollständig unbekannter Körper.

Ich habe diese Verbindungen nach der gewöhnlichen Methode dargestellt, indem ich die correspondirenden Amide mit Phosphorsäureanhydrid entwässerte. Man destillirt auf einem Sandbade das Gemisch beider Körper zu gleichen Molekülen. Die Reaction vollzieht sich sehr schön; nur ein kleiner Theil des angewandten Amides verkohlt unter Entwicklung von HCl. Die Ausbeute ist ziemlich gut. Das Produkt ist vollständig farblos. Man kann es sehr leicht von der Salzsäure befreien, indem man es einige Zeit mit einigen Stückchen von calcinirtem kohlensaurem Kali in Berührung lässt. Ein oder zwei Destillationen genügen, um es von der kleinen Menge des beigemengten Amides zu befreien.

Die drei gechlorten Acetonitrile bilden dem Aeusseren nach ganz analoge Produkte; es sind farblose Flüssigkeiten, von stechendem Ge-

---

[1]) Bulletin de l'Academie royale de Belgique, mars 1873, t. XXXV, p. 211.
[2]) Comptes rendus. t. XXV, p. 383.
[3]) Bulletin de la Société chimique de Paris. t. IX, p. 2.
[4]) Annalen der Chemie und Pharmacie, t. CXLIX, p. 304.

ruche, die Augen heftig zu Thränen reizend und ohne Zersetzung flüchtig. Sie sind unlöslich in Wasser, indem sie zu Boden fallen, unlöslich in freien und kohlensauren Alkalien, löslich in Alkohol und Aether.

Sie theilen die gewöhnlichen Eigenschaften der Nitrile; sie verbinden sich mit gasförmiger Bromwasserstoffsäure, indem sie feste krystallinische Produkte liefern, welche in wasserfreiem Aether unlöslich sind, und welche Wasser unverzüglich unter Bildung der ursprünglichen Produkte zerlegt.

Erwärmt mit verdünnten Mineralsäuren, namentlich mit HCl, setzen sie sich unter Bildung von NH_3 in ihre correspondirenden Säuren um.

Das Monochloracetonitril CH_2Cl CN siedet bei einem Drucke von 756^{mm} bei 123°—124°. Seine Dichte im flüssigen Zustande ist bei 11.2° gleich 1.204. Seine Dampfdichte wurde gleich 2.62 (Luft = 1) gefunden. Die berechnete Dampfdichte ist gleich 2.60[1]). Die Analyse dieses Körpers hat folgende Resultate gegeben.

CH_2Cl --- CN	Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
Cl	47.65 pCt.	47.31 pCt.	47.65 pCt.
N	18.55 -	18.76 -	18.74 -

Das Dichloracetonitril $CHCl_2$ CN siedet bei 112°—113° unter einem Drucke von 756^{mm}. Seine Dichte im flüssigen Zustande ist bei 11.4° gleich 1.374. Seine Dampfdichte wurde gleich 3.82 gefunden; die berechnete Dichte ist gleich 3.80.

Die Analyse dieses Körpers hat folgende Zahlen gegeben:

$CHCl_2$ --- CN	Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
Cl	64.54 pCt.	64.66 pCt.	64.56 pCt.
N	12.72 -	13.09 -	13.30 -

Das Trichloracetonitril CCl_3 CN siedet unter einem Drucke von 759^{mm} bei 83° — 84°. Seine Dichte im flüssigen Zustande ist bei 12.2° C gleich 1.439. Die Dampfdichte wurde gleich 5.03 gefunden. Die berechnete ist gleich 4.99.

Die Analyse gab folgende Resultate:

CCl_3	Berechnet.	Gefunden.	Gefunden. II.
Cl	73.61 pCt.	73.61	73.21 pCt.
N	9.65 -	9.65	9.64 -

[1]) Das Detail der Dampfdichtebestimmungen und der Analysen findet sich verzeichnet in einer Notiz, die in *Bulletins de l'Academie royale de Belgique, No. de mai* 1873 mitgetheilt ist.

Das Trichloracetonitril schliesst gleichsam aneinander geschweisst die beiden gleichwerthigen Gruppen CN und CCl_3 ein. H. Hoffmann zeigte, mit welcher Leichtigkeit die Gruppe CCl_3 im Chloroform CCl_3H sich in CN umsetzt; dieselbe Reaction auf das Trichloracetonitril angewandt, müsste diesen Körper in CN---CN verwandeln. Ich habe zu dem Zwecke CCl_3---CN mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak in einer zugeschmolzenen Röhre einige Stunden gegen 100° erhitzt,

$$CCl_3 - - CN + NH_3 = CN - - CN + 3\,HCl$$

aber die Reaction vollzog sich nicht in dem angedeuteten Sinne, es bildete sich weder Chlorammonium noch Cyan, sondern bloss Trichloracetamid CCl_3---CO (H_2N).

Folgende Tafel fasst kurz die Eigenschaften dieser Körper und die des Acetonitrils zusammen.

Formel.	Molecular-Gewicht.	Dichte. des Dampfes.	Dichte. im flüssigen Zustande.	Siedepunkt.
CH_3---CN	41	1.45	0.79	81°—82°
CH_2Cl---CN	75.5	2.60	1.204	123°—124°
$CH.Cl_2$---CN	110	3.80	1.374	112°—113°
CCl_3---CN	144.5	4.99	1.439	83°—84°

Wie man sieht, nimmt die Dichtigkeit sowohl im dampfförmigen als im flüssigen Zustande mit dem Wachsen des Moleculargewichtes in einer regelmässigen Weise zu. Anders verhält es sich aber mit der Flüchtigkeit. Diese Ziffern erregen Erstaunen.

Die angegebenen Siedepunkte sind dieselben, welche bei der Destillation selbst festgestellt sind; keiner ist korrigirt. Es ist wichtig zu bemerken, dass sie verglichen werden können; sie sind unter beinahe gleichem Drucke, vermittelst ein und desselben, sehr empfindlichen Thermometers bestimmt worden.

Die Destillation selbst geschah in kleinen Kölbchen von nahezu gleichem Kaliber.

Amide.

Die gechlorten Acetamide, welche mir zur Darstellung dieser Nitrile dienten, wurden durch Zerlegung des Aethyläthers der gechlorten Essigsäuren mit Ammoniak in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Es ist dieses eine ausgezeichnete Methode zur Bereitung dieser Produkte.

Die Reaction vollzieht sich in wenigen Tagen und giebt ein Produkt von absoluter Reinheit, krystallisirend in Prismen oder Nadeln, und vollkommen weiss.

Diese Amide sind wenig löslich in kaltem Wasser und zwar um so weniger, je mehr sie gechlort sind.

Das Monochloracetamid $CH_2Cl \cdots CO(NH_2)$ schmilzt bei 116° [1]); es siedet unter theilweiser Zersetzung unter einem Drucke von 743^{mm} bei 224°—225°.

Das Dichloracetamid [2]) $CHCl_2 \cdots CO(NH_2)$ schmilzt bei 96° [3]) und siedet ohne Zersetzung unter einem Drucke von 745^{mm} bei 233° bis 234°.

Das Trichloracetonitril $CCl_3 \cdots CO(NH_2)$ schmilzt bei 136° und siedet unter einem Drucke von 476^{mm} bei 238°—239°.

Folgende Tabelle zählt die Eigenschaften dieser Amide und die des Acetamids selbst auf.

Formel.	Molecular-Gewicht.	Schmelz-punkt.	Siedepunkt.
$CH_3 \cdots CO(NH_2$	59	78°	221°—222°
$CH_2Cl \cdots CO(NH_2)$	93.5	116°	224°—225°
$CHCl_2 \cdots CO(NH_2)$	128	96°	233°—234°
$CCl_2 \cdots CO(NH_2)$	162.5	136°	238°—239°

Alle diese Bestimmungen von Schmelz- und Siedepunkten sind mit demselben Thermometer gemacht worden, welches ich für die Nitrile angewandt habe; sie sind vergleichbar. Der Schmelzpunkt des Dichloracetamids macht eine ziemlich eigenthümliche Unregelmässigkeit aus.

Löwen, am 6. April 1873.

Laboratorium des Hrn. Prof. Louis Henry.

---

208. Louis Henry: Bemerkungen, in Anschluss an die vorhergehende Arbeit über die Flüchtigkeit der Cyanüre der negativen Radicale.

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

Zu meiner Befriedigung habe ich durch Hrn. Bisschopinck das Studium der Chlorderivate des Acetonitrils wiederaufnehmen lassen. Seine Arbeit constatirt und präcisirt in der That eine Thatsache, die

---

[1]) H. Menschutkin giebt 119.5° an und 116° als Erstarrungspunkt. (Zeitschrift für Chemie B. VII. p. s. 1871.)

[2]) Den Dichloressigsäureäthyläther habe ich nach der von Hrn. Wallach angegebenen Methode bereitet. Siehe diese Berichte VI. Seite 114.

[3]) HHrn. Fischer und Geuther geben 94.5° an. (Jahresbericht 1864. Seite 317.)

um so interessanter ist, als sie beim ersten Anblick selten und kaum erklärbar erscheint. Wenn man in Rücksicht auf die Flüchtigkeit eine bestimmte organische Verbindung und ihre Substitutionsderivate, sei es die von Cl Br oder sogar von zusammengesetzten Gruppen, vergleicht, so sieht man gewöhnlich den Siedepunkt sich erhöhen in dem Maasse, als man sich von der ursprünglichen Verbindung entfernt, das heisst, als das Molekulargewicht der Derivate beträchtlicher wird.

Ich will hier nicht versuchen eine allgemein bekannte Thatsache noch näher festzustellen. Die Reihe der Chlorderivate des Methans CH_4 ist davon eins der einfachsten und lehrreichsten Beispiele.

	Molekulargewicht.			
CH_4	16	permanentes Gas		
CH_3Cl	50.5	Flüssigkeit.	Siedepunkt	— 20°
CH_2Cl_2	85	id.	-	+ 40°
$CH.Cl_3$	119.5	id.	-	60
CCl_4	154	id.	-	75.

Die Vergleichung des Acetonitrils CH_3-CN mit seinen drei Chlorderivaten zeigt uns neben der anfangs normalen Thatsache, nämlich der beträchtlichen Erhebung des Siedepunktes, wenn man in der Gruppe CH_3Cl für H einführt, eine sehr aussergewöhnliche Thatsache. Von diesem Punkte an tritt ein gradueller Rückschritt der Siedepunkte gegen das ursprüngliche Produkt, ungeachtet der beträchtlichen und allmähligen Erhöhung des Molekulargewichtes, ein.

	Molekulargewicht.	Siedepunkt.
CH_3 --- CN	41	81° — 82°
CH_2Cl --- CN	75.5	123° — 124°
$CHCl_2$ --- CN	110	112° — 113°
CCl_3 --- CN	144.5	83° — 84°. [1])

Diese Thatsache ist von Natur um so mehr überraschend, als eine Reihe von Chlorderivaten, die ebenfalls Kohlenstoff enthalten und mit diesen verglichen werden können, nämlich die Mono-, Bi-, Trichlorderivate des Aethans CH_3 --- CH_3 uns Thatsachen zeigen, die sich ganz anders verhalten.

	Molekulargewicht.			
CH_3 --- CH_3	30	Gas schwer zu verdichten		
CH_3 --- CH_2Cl	64.5	flüssig	Siedepunkt	10°
CH_3 --- $CHCl_2$	99	-	-	60°
CH_3 --- CCl_3	133.5	-	-	75°.

[1]) Man bemerkt beinahe analoge Beziehungen zwischen den verschiedenen Methylderivaten des Methylalkohol CH_3 --- HO.

CH_3 --- (HO)	32	Flüssigkeit.	Siedepunkt	66°
CH_3 --- CH_2 (HO)	46	id.	-	78°
$(CH_3)_2$ --- CH (HO)	60	id.	-	84°
$(CH_3)_3$ --- C (HO)	74		-	82°.

Ich glaube, dass es hier an der Stelle ist, einige Thatsachen anzuführen, die, wie mir scheint, bis jetzt kaum ernstlich die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen haben. Ich werde hauptsächlich die Chlorsubstitutionsprodukte im Auge haben.

Ich constatire zunächst, dass die Natur, die Zusammensetzung und in Folge dessen die chemische Function der kohlenstoffhaltigen Gruppen, welche direct mit der Gruppe CH_3 oder auch C_nX_x in welcher der Reihe nach H durch Cl substituirt werden kann, verbunden sind, beträchtlichen Einfluss auf die Modification, welche diese Substitution der Flüchtigkeit der ursprünglichen Verbindung ertheilt, ausübt. Zur grösseren Leichtigkeit beschränken wir uns auf die vergleichende Prüfung der zwei Kohlenstoff enthaltenden Verbindungen $CH_3 - - C(X)$. Man constatirt beträchtliche Verschiedenheiten zwischen den correspondirenden Derivaten $CH_3 - - C$; $CH_2Cl - - C$; $CHCl_2 - - C$; $CCl_3 - - C$; je nachdem sich in der Gruppe CH_3, worin die Substitution statt finden kann, sei es CH_3 selbst, sei es seine Derivate $CH_2(OH)$; $CO(HO)$ $CO(H^2N)$ oder selbst CN verbunden findet.

Der Einfluss von Cl auf H lässt sich auf eine regelmässige und constante Weise in den Derivaten wahrnehmen, wo mit der Gruppe CH_3 sich eine andere kohlenwasserstoffhaltige, positive Gruppe CH_3 selbst oder C_6H_5 etc. verbunden findet. Dasselbe ist bei den Substitutionsderivaten des Aethans, die schon oben angeführt sind, und denen des Toluols $C_6H_5 - - CH_3$ bemerkbar.

	Molekulargewicht.	Flüssigkeit.	Siedepunkt.
$C_6H_5 - - CH_3$	92		111°
$C_6H_5 - - CH_2Cl$	126.5	id.	176°
$C_6H_5 - - CHCl_2$	161	id.	208°
$C_6H_5 - - CCl_3$	195.5	id.	214°.

Die Nähe einer negativen Gruppe oder eines negativen Radicals bringt eine tiefe Modification in Bezug auf die Flüchtigkeit der Substitutionsprodukte hervor. Die Monochlorderivate sind, wenn man sich so ausdrücken darf, normal; zwischen der ursprünglichen Verbindung und den Monochlorderivaten gibt es, was die Flüchtigkeit anbetrifft, in der That einen grossen Sprung. Dieses findet aber nicht statt zwischen diesen Derivaten und den correspondirenden zweifach und dreifach gechlorten Derivaten, welche im Allgemeinen beinahe gleich flüchtig sind. Dieses bewahrheitet sich in handgreiflicher Weise für die verschiedenen gechlorten Essigsäureverbindungen, wie Säuren, Amide, Chlorüre, Aldehyde etc.; für die gechlorten Acetone etc.

	Siedep.	Schmelzp.		Siedep.
HO CO - - - CH_3	118°	17°	(C_2H_5O) CO - - - CH_3	74°
- - - - CH_2Cl	185°	62°	- - - - CH_2Cl	143°
- - - - $CHCl_2$	195°		- - - - $CHCl_2$	156°
- - - - CCl_3	195—200°		- - - - $CHCl_2$	164°

	Siedep.		Siedep.
HO CO - - - CH_3	118°	Cl CO - - - CH_3	55°
- - - - CH_2Br	208°	- - - - CH_2Cl	105°
- - - - $CHBr_2$	225—230°	- - - - $CHCl_2$	
- - - - CBr_3 gegen	245°	- - - - CCl_3	118°

	Siedep.	Schmelzp.		Siedep.
(H_2N) CO - - - CH_3	221°	78°	O CH - - - CH_3	21°
- - - - CH_2Cl	224°	116°	- - - - CH_2Cl	
- - - - $CHCl_2$	233°	96°	- - - - $CHCl_2$	88°
- - - - CCl_3	238°	136°	- - - - CCl_3	96°

	Siedep.
CH_3 - - - CO - - - CH_3	56°
- - - - - - - CH_2Cl	118°
- - - - - - - $CHCl_2$	118°.

Wenn es sich um die stickstoffhaltigen Derivate handelt, welche die Gruppe CN enthalten, so wird diese Thatsache noch viel auffallender. Dieses grade führt mich dazu, die zweite Bemerkung, die ich heute im Auge habe, auszudrücken. Es übt nämlich die Nachbarschaft eines Radicals in einer negativen, kohlenstoffhaltigen Kette einen mächtigen Einfluss auf die Flüchtigkeit der Stickstoff enthaltenden Cyan-Verbindungen, welche durch die Nachbarschaft beträchtlich vermehrt wird. Ich führe folgende merkwürdige Beweise dieser Thatsache an.

Die Cyanwasserstoffsäure ist flüssig und siedet bei 26°. Cl CN ist gleichfalls flüssig und siedet bei 15°. Das Cyan CN - - CN selbst ist gasförmig und siedet bei 21°.

Das propionsaure Nitril CH_3 - - - CH_2 - - - CN siedet bei 96°; das Acetylcyanid CH_3 - - CO - - - CN ist gleichfalls flüssig und siedet bei 93°. Dieses Beispiel scheint mir ganz insbesondere bündig. Bemerken wir, dass das Propan C_3H_8 oder CH_3 - - - CH_2 - - - CH_3 ein Gas ist, welches schwer zu verdichten ist, während das Aceton, sein Sauerstoff-haltiges Derivat, CH_3 - - - CO - - - CH_3 eine Flüssigkeit ausmacht, die bei 55° siedet. Constatiren wir ferner, dass zwischen den correspondirenden Aethyl- und Acetylderivaten eine grosse Differenz in der Flüchtigkeit statt hat, die in den leteren stark abnimmt.

CH_3 - - - CH_2Cl	Siedepunkt	11°
CH_3 - - - CO Cl		55°

$CH_3 - - CH_2 OH$	Siedepunkt	78°
$CH_3 - - CO HO$		117°
$CH_3 - - - CH_2 \quad (H_2 N)$	Siedepunkt	18°
$CH_3 - - - CO (H_2 N)$		217°

Man sieht, dass die Umsetzung der Kette CH_2 in CO in den correspondirenden Verbindungen, wie im Propan $CH_3 - - - CH_2 - - CH_3$ und Aethylcyanid $CH_3 - - - CH_2 - - - CN$ einen ungeheuren Einfluss auf die Flüchtigkeit des Körpers ausübt, aber genau in entgegengesetzter Ordnung.

Ich will bei dieser Gelegenheit noch an die analoge Thatsache erinnern, welche uns das Nitril der Aethylglycolsäure und das Aethylcyanoformiat zeigen

$(C_2 H_5 O) CH_2 - - - CN$	Siedepunkt	134°—135°
$(C_2 H_5 O) CO - - CN$	-	115°—116°

Es scheint mir, dass man sich gegenwärtig Rechenschaft von der augenscheinlichen Unregelmässigkeit der Siedepunkte der gechlorten Acetonitrile geben kann. Die Gruppe Methyl CH_3, verbunden mit CN, in diesen Produkten wird, indem sie sich in $C Cl_3$ umsetzt, eine wirklich negative Gruppe. Man weiss in der That, dass die Gruppen CN, COHO, $C Cl_3$ aequivalent sind und dass man leicht von der einen zu der anderen geht. Wie die HCN, eine bei 26° siedende Flüssigkeit, bei + 15° siedet, wenn H durch Cl ersetzt wird, und bei — 20.7° siedet, wenn H durch CN selbst ersetzt wird, so fällt ebenso, wenn in dem Monochloracetonitril $CH_2 Cl$, eine alkoholische Aethergruppe, in CCl_3, eine saure Aethergruppe, verwandelt wird, der Siedepunkt ganz beträchtlich, bis ungefähr auf den Siedepunkt des Acetonitrils selbst.

Wie kann man sich von diesem Einfluss der negativen Radicale auf die Flüchtigkeit der stickstoffhaltigen Verbindungen Rechenschaft geben?

Man weiss, dass die secundären Verbindungen, das heisst diejenigen Verbindungen, in welchen der Kohlenstoff zwei getrennte Massen bildet, die durch ein fremdes Element zusammengehalten werden, im Allgemeinen weniger flüchtig sind, als die primären Verbindungen derselben Formel, das heisst als diejenigen, in welchen der Kohlenstoff nur eine einzige Masse bildet

	$C_2 H_4 O_2$		
$CHO - - - CH_3 O$	Siedep. 33°	$C_2 H_3 O - - - HO$	Siedep. 117°
	$O_3 H_6 O_2$		
$C_2 H_3 O - - - CH_3 O$	Siedep. 58°	$C_3 H_5 O \quad HO$	Siedep. 140°
	$C_7 H_8 O$		
$C_6 H_5 - - - O - - - CH_3$	Siedep. 152°	$C_6 H_5 - - - CH_2 (HO)$	Siedep. 207°

Es scheint mir, dass die Cyanüre der kohlenstoffhaltigen negativen Radicale sich in gewissen Beziehungen den secundären Verbindungen nähern. Man möge sich in der That an die Leichtigkeit erinnern, mit welcher die Cyanüre und das Cyan selbst sich in zwei verschiedene Verbindungen umsetzen, während die eigentlichen Nitrile nur ein einziges Produkt geben, welches allen Kohlenstoff des Nitrils selbst enthält. Die Thatsache ermächtigt mich, wie mir scheint, die Cyanüre der negativen Radicale den secundären Verbindungen[1]) gleich zu stellen.

Es ist übrigens bekannt, dass die Carbylamine, secundäre Nitrile, viel flüchtiger sind, als die entsprechenden eigentlichen Nitrile[2]).

$C_2H_3 - - N$	Siedepunkt	82°
$CH_3 (C) N$	"	57°

Man weiss, dass die secundären Verbindungen beim Verbrennen eine viel grössere Wärmemenge geben als die primären Verbindungen derselben Formel. Es scheint mir interessant, die Cyanüre der positiven Radicale, was den Kohlenstoff anbetrifft, in Bezug auf ihre Verbrennungswärme zu vergleichen. Auf diesen Punkt erlaube ich mir die Aufmerksamkeit der physikalischen Chemiker, welche sich mit dieser Art von Bestimmungen befassen, zu richten.

Mai 1873.

---

209. Louis Henry: Untersuchungen über die Aetherderivate der mehratomigen Alkohole und Säuren.

(Eingegangen am 10. Juni.)

Neunter Theil.

Ueber das Chloracetat des Methylen $CH_2 \begin{cases} Cl \\ C_2H_3O_2 \end{cases}$.

Die Einwirkung des Chlors auf das Methylacetat $CH_3 (C_2H_3O_2)$ ist schon vor langer Zeit und zu wiederholten Malen von französischen Chemikern zur Prüfung der Substitutionstheorie versucht worden.

Im Jahre 1836 führte zuerst Laurent diese Reaction aus; er erhielt ein dreifach gechlortes Derivat. Die Resultate dieser Arbeit sind wenig klar.

---

[1]) Hr. Bisschopinck setzt dieses Studium in Bezug auf Derivate des dreifach gechlorten Acetonitrils fort.

[2]) Das cyan-ameisensaure oder cyan-kohlensaure Aethyl $CN - - - CO (O C_2 H_5)$ ist nach einer Darstellung aus Oxamethan mit P_2O_5 als unitarer Körper aufzufassen wie die Oxalsäure und ihre Derivate es sind. Gegen Wasser, Alkalien und Säuren verhält es sich jedoch nach der Art anderer negativen Cyanide, z. B. des Acetylcyanids, insofern es Blausäure und Kohlensäure liefert.

Im Jahre 1839 erhielt Hr. Malaguti, als er im Laufe seiner schönen Untersuchungen über die Substitutionsderivate der zusammengesetzten Aether die Versuche von Hrn. Laurent wiederholte, ein zweifach gechlortes Derivat, welches genau studirt ist. Dieser Körper, welcher gegen 145° siedet, zerlegt sich bei Einwirkung von Wasser und besonders von Alkalien ohne Weiteres in Ameisensäure und Essigsäure. Er kann deshalb nur das zweifach gechlorte Methylacetat oder das Bichloro-Acetat des Methenyl $CH\left\langle\begin{matrix}Cl_2\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right.$ sein.

Im Jahre 1846 machte Hr. Cloez das Perchlorderivat $CCl_3 . C_2Cl_3O_2$ bekannt.

Kein Gegenstand der Wissenschaft wird jemals völlig erschöpft. Ich habe zu einem Zwecke, den ich später mittheilen werde, die Einwirkung des Cl auf das Methylacetat wieder aufgenommen und bringe jetzt das einfach gechlorte Derivat oder das Chloracetat des Methylen $CH_2\left\langle\begin{matrix}Cl\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right.$ zur Kenntniss.

Ich leitete trocknes Chlorgas in das Methylacetat, welches sich in einem Gefässe befand, das mit einem Rückflussapparate verbunden und in kaltes Wasser getaucht war. Das Chlor wurde unter diesen Bedingungen einige Stunden lang eingeleitet; es wird anfangs heftig absorbirt; die Flüssigkeit wird gelb und erwärmt sich; bei genügender Einwirkung zeigt und entwickelt sich nach einiger Zeit reichlich Salzsäure.

Das rohe Produkt wurde zum ersten Male destillirt. Nach der HCl geht eine bestimmte Menge von nicht verändertem Methylacetat über; der grösste Theil destillirt zwischen 100°—120°, wobei das Thermometer längere Zeit bei ungefähr 110° stehen bleibt. Nur wenig siedet über 120°.

Man lässt die bei 100°—120° siedende Portion einige Zeit in Berührung mit calcinirtem K_2CO_3. Nach einigen Destillationen erhält man ein Produkt, das constant bei 115° siedet, oder das Chloracetat des Methylen $CH_2\left\langle\begin{matrix}Cl\\C_2H_3O_2\end{matrix}\right.$.

Es ist gut, zu bemerken, dass Hr. Malaguti, welcher das zweifach gechlorte Derivat erhielt, in der Wärme und unter anderen Bedingungen als ich operirte. Da das eingeleitete Chlor nicht vollständig in der Kälte absorbirt wurde, erwärmte er allmählig bis auf 60°. Das Methylacetat siedet bei 58°. Diese Verschiedenheit in der Operation erklärt die Verschiedenheit der erhaltenen Produkte.

Das Monochloracetat des Methylen ist eine vollkommen farblose, durchsichtige, bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem und er-

stickendem Geruche und von brennendem Geschmack. Seine Dichte ist bei 14.2° gleich 1.1953. Es ist unlöslich in Wasser, in dem es zu Boden sinkt, löst sich in Alkohol und Aether und siedet unter einem Drucke von 757^{mm} bei 115—116°. (Der Quecksilberfaden tauchte vollständig in Dampf.) Die Dampfdichte, genommen bei 100°, wurde gleich 3.70 gefunden; die berechnete ist 3.74 [1]).

Das Chloracetat des Methylen reagirt leicht auf Wasserstoff- und Metallverbindungen. Es zersetzt sich schnell in Berührung mit Wasser, in welchem es mit der Zeit verschwindet, indem es HCl, Essigsäure und ohne allen Zweifel auch Methylaldehyd giebt. Auch habe ich constatirt, dass dieses Produkt, welches selbst neutral sein müsste, sauer reagirt, blaues Lackmuspapier röthet und an der Luft raucht.

Diese Zersetzung ist energisch in Berührung mit Alkalien, und man kann einen starken Geruch nach Methylaldehyd wahrnehmen:

Mit concentrirter H_2SO_4 entwickelt es reichlich HCl und löst sich darin auf. Zur selben Zeit verbindet sich die Schwefelsäure wahrscheinlich zu einer Sulfosäure des Methylen $CH_2(HSO_4)_2$. Destillirt man diesen Körper mit Wasser, so erhält man ohne Zweifel den Methylaldehyd oder eines seiner Polymeren.

Erwärmt mit Kaliumacetat in alkoholischer Lösung gibt es das Diacetat des Methylen $CH_2(C_2H_3O_2)_2$. Ich habe hiervon auf diese Weise eine ziemliche Menge dargestellt.

Es reagirt auch unter denselben Bedingungen heftig auf Kaliumsulfocyanat, indem es wahrscheinlich $CH_2 \begin{cases} CNS \\ C_2H_3O_2 \end{cases}$ giebt.

Seine Reaction auf Ammoniak, sei es in wässeriger oder alkoholischer Lösung ist energisch und gibt ohne Zweifel Methylenbasen. Ebenso verhält es sich gegen Anilin.

Ich führe diese verschiedenen Reactionen nur vorläufig an, obgleich ich diese, ausser der mit Kaliumacetat, noch nicht vollständig studirt, um zu zeigen, wie viel Vortheile man aus diesem Körper in Bezug auf das Studium und die Bereitung der Methylenderivate ziehen kann. Ich glaube nicht, dass es Methylenverbindungen gibt, die leichter erhalten werden können, als das Monochloracetat, welches ich soeben beschrieben habe. Die Reaction, welche mir zur Bereitung des Produkts diente, ist leicht und glatt und eine wirkliche Darstellungsmethode.

Ich habe auch das Zutrauen, dass dieses Produkt nützlich für Synthesen sein wird. Ich habe schon das Studium seiner Reaction

---

[1]) Das Detail der Dampfdichtebestimmungen und der Analysen findet sich in einer Notiz, die im *Bulletin de l'Academie des sciences de Belgique* Juni 1873 enthalten ist.

auf Zinkäthyl begonnen, um den primären Propylalkohol zu erhalten. Ich behalte mir vor, das Studium dieses Körpers und seiner Derivate fortzusetzen.

Die Analyse dieses Produktes ist von H. Bisschopinck gemacht worden und hat folgende Resultate gegeben.

		Berechnet.	Gefunden.	
		I.	II.	III.
$C_3 = 36$	33.18 pCt.	33.12 pCt.	—	—
$H_5 = 5$	4.60 -	4.98 -	—	—
$Cl = 35.5$	32.71 -	—	32.592 pCt.	32.48 pCt.
$O_2 = 32$				
108.5				

Um vollkommen die Natur und Individualität dieses Produktes festzustellen, habe ich das isomere Monochloracetat des Methyls $CH_3(C_2H_2ClO_2)$ dargestelt. Das Produkt erhält man leicht nach der gewöhnlichen Methode, indem man eine Lösung von Monochloressigsäure in Holzgeist mit HCl sättigt.

Dieses Produkt gleicht vollständig dem Monochloracetat des Aethyls und unterscheidet sich namentlich von dem Monochloracetat des Methylen in chemischer und physischer Beziehung.

Es ist eine farblose, klare, bewegliche Flüssigkeit von ziemlich angenehmem Geruche. Seine Dichte ist bei 15° gleich 1.22. Es siedet unter einem Drucke von 757^{mm} bei 126—127°. Die Dampfdichte wurde gleich 3.71 gefunden, die berechnete ist 3.74.

Es ist gleichfalls unlöslich in Wasser, aber es zersetzt sich nicht damit oder sehr langsam. Es reagirt neutral gegen gefärbtes Papier. Mit H_2SO_4 entwickelt es nicht HCl. Bei gewöhnlicher Temperatur reagirt es nicht auf Ammoniak oder Anilin, wie seine isomeren Verbindungen, indem es das Chlorhydrat gibt; nach einiger Zeit gibt es Monochloracetamid. Ich habe auch die Einwirkung des Chlors auf das Methylformiat untersucht. Diese Einwirkung ist lebhaft und energisch, aber weniger glatt in ihren Resultaten, als die auf das Acetat. Die Structur des Radikals Formyl CHO lässt das schon vorhersehen. Ich habe indessen eine kleine Quantität eines Produktes, welches gegen 100° siedet, erhalten. Es ist wahrscheinlich das Monoformiat des Methylens $CH_2\begin{cases}Cl\\CHO_2\end{cases}$

Ich habe allen Grund zu glauben, dass sich zugleich ein diesem isomeres Produkt, das Chlorocarbonat des Methyls $CO\begin{cases}Cl\\CH_3O\end{cases}$ bildet. Ich werde auf diesem Punkt später zurückkommen.

Es ist sicher nicht meine Absicht, neue Beispiele von Substitu-

tionsprodukten und Substitutionsderivaten geben, welche nur das Verdienst der Neuheit hätten. Dieses würde eine unnütze und in gewisser Beziehung unfruchtbare Arbeit sein.

Gegenwärtige Notiz ist der erste Theil einer Arbeit, welche ich über die Einwirkung des Chlors auf die fetten Säuren beginne. Es ist ein neues Kapitel von Untersuchungen, welche ich seit einiger Zeit und unter verschiedenen Gesichtspunkten in Bezug auf die Aetherderivate im Allgemeinen, sowie auf die Säuren und Alkohole, verfolge.

Die Absicht, welche mich leitet, ist, die so auffallend beständigen Aetherverbindungen und die einfachen Reactionen, zu welchen sie Anlass geben, mit denen der correspondirenden Hydroxylderivate zu vergleichen. Man weiss, wie vielfältig die Einwirkung des Chlors auf die Alkohole ist. Ich spreche nur von den einatomigen primären Alkoholen. Diese Einwirkung auf ihre ursprüngliche Phase zurückgeführt, hat die Bildung eines Aldehyds zum Resultate. Dieses hat schon vor langer Zeit Liebig für den Aethylalkohol gezeigt. Aber der Aldehyd hat nur eine sehr vorübergehende Existenz. Man findet nur die Derivate davon auf.

Die Einwirkung des Chlors auf den Alkohol ist nicht eine einfache Deshydrogenation, wie es die Zusammenstellung der rohen Formel des Alkohols C_2H_6O und des Aldehyds C_2H_4O möglich erscheinen lässt. Gerade wie der Sauerstoff, so übt das Chlor seine Einwirkung auf das nächste Wasserstoffatom des alkoholischen (HO); es substituirt sich darin, indem es das Monochlorhydrin eines Aldehyds gibt

$$CH_3 \cdots CH_2HO + ClCl = CH_3 \cdots CH\begin{cases} Cl \\ HO \end{cases} + HCl$$

$$CH_3 \cdots CH_2HO + O = CH_3 \cdots CH\begin{cases} HO \\ HO \end{cases}$$

$$CH_3 \cdots CH_2Cl + ClCl = CH_3 \cdots CH\begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases} + HCl.$$

Dieses Monochlorhydrin des Aldehyds existirt ebenso wenig, als das Bihydroxyl oder correspondirende Glycol, es zerlegt sich in HCl und Aldehyd. Die Einwirkung des Chlors auf die Aetherderivate der Alkohole beweist, dass diese Auslegung genau ist. Man weiss schon, dass gewöhnlicher Aether $CH_3 \cdots CH_2(C_2H_5O)$ unter Einwirkung von Chlor als erstes Produkt das Chloräthylenäthyliden

$$CH_3 \cdots CH\begin{cases} C_2H_5O \\ Cl \end{cases}$$

gibt. Ich habe soeben constatirt, dass es sich gerade so mit dem Methylacetate[1]) verhält, welches auch einen Chloracetinaldehyd

$$CH_3 < \begin{matrix} Cl \\ C_2H_3O_2 \end{matrix}$$

gibt. Ich nehme mir vor, nächstens zu demselben Zwecke auf die Einwirkung von Chlor auf das Aethylacetat $CH_3 \cdots CH_2 (C_2H_3O_2)$ zurückzukommen.

Ich lege einen speciellen Werth darauf, den Isopropyläther in dieser Beziehung zu studiren und ihn der Einwirkung des Chlors zu unterwerfen. Man weiss, dass der Isopropylalkohol unter Einwirkung der Halogene, namentlich des Broms unter anderem Aceton $CH_3 \cdots CO \cdots CH_3$ giebt. Ich hoffe auf diese Weise, durch Einwirkung von Chlor auf die Isopropyläther, die correspondirenden gechlorten Derivate des unbekannten acetonartigen Glycols $CH_3 \cdots C(HO)_2 \cdots CH_3$ zu erhalten.

$$(CH_3)_2 \cdots CH(C_2H_3O_2) + Cl_2 = (CH_3)_2 \cdots C < \begin{matrix} Cl \\ C_2H_3O_2 \end{matrix} + HCl.$$

Loewen, den 6 Juni 1873.

---

210. E. Salkowski: Ueber die Taurocarbaminsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser).

Ich habe früher bereits der Gesellschaft einige Mittheilungen über das Verhalten des Taurins im thierischen Organismus gemacht[2]) und dabei u. A. angegeben, dass beim Menschen das Taurin nach dem Einnehmen unverändert im Harn erscheint. Diese Beobachtung ist zwar richtig, allein nur ein kleiner Theil des Taurins, welcher der Reaction entgeht, wird wieder ausgeschieden, der grössere Theil geht in eine schwefel- und stickstoffhaltige Säure über, welche sich als Salz im Harn findet. Zur Darstellung derselben wird der Harn mit Bleiessig genau ausgefällt, nach 24stündigem Stehen genau filtrirt, durch H_2S entbleit, eingedampft, dieses Verfahren, wenn erforderlich, mehrmals wiederholt und die stark eingedampfte Flüssigkeit mit absolutem Alkohol ausgefällt. Der Niederschlag wird in Wasser gelöst, mit Thierkohle entfärbt, das Verfahren der Fällung durch Alkohol mehrmals wiederholt. Das dabei resultirende rohe Natron — (resp. Kali —

---

[1]) Es ist zu bemerken, dass der reine Methylalkohol selbst in der Kälte von Chlor nicht angegriffen wird. Dieses hat einerseits Dumas schon in seinem grossen Werke mitgetheilt, und ist anderntheils von Städeler später bestätigt worden. (Annalen der Chem. u. Pharm., Bd. III, S 804.)

[2]) Diese Ber. V, 637.

und Kalk) — Salz der Säure wird in Wasser gelöst, mit SO_4H_2 und Alkohol versetzt, und durch Verdunsten des Alkohols bei niedriger Temperatur die Säure als stark saurer Syrup erhalten. Durch genaues Ausfällen mit BaH_2O_2 wird die überschüssige SO_4H_2, durch Behandeln mit Ag_2CO_3 die HCl, durch H_2S ein Ueberschuss an Silber entfernt. Aus dem eingedampften Filtrat scheidet sich die Säure allmälig in krümligen Massen aus, die abgepresst und durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden.

Die Säure bildet in reinem Zustande glänzende quadratische Blättchen, ist wasserfrei, in feuchter Luft etwas hygroskopisch, leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Aether. Die Analyse führte zur Formel $C_3H_8N_2SO_4$. (Gefunden C 41.49 — H 5.01, N 16.69 — S 19.3. — Berechnet C 41.43 — H 4.70 — N 16.66 — S 19.03).

Das Barytsalz krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen, stark glänzenden rhombischen Tafeln, die zu Krystalldrusen vereinigt sind. Es ist gleichfalls wasserfrei (Gef. Ba 29.19 und 28.87. — Ber. 29.09).

Das Silbersalz bildet lange strahlige Krystallbüschel (Ag gef. 39.63 — ber. 39.32).

Behandelt man die Säure einige Stunden bei 130—140° mit heissgesättigtem Barytwasser, so spaltet sie sich geradeauf in Kohlensäure, Ammoniak und Taurin.

$$C_3H_8N_2SO_4 + \left.\begin{matrix}Ba\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 = C_2H_7NSO_3 + CO\begin{matrix}O\\Ba\\O\end{matrix} + NH_3$$

Eine Abspaltung von Schwefelsäure findet dabei auch nicht spurenweise statt. Das Taurin krystallisirt aus der vom Baryt befreiten Flüssigkeit aus und wird durch Umkrystallisiren in schönen Krystallen von bekanntem Habitus erhalten. Die N-Bestimmung ergab in demselben 11.41 Stickstoff. — Ber. 11.20.

Die Säure muss darnach entstanden gedacht werden durch Addition der Carbaminsäure zu Taurin unter Austritt von Wasser, und ihre Konstitution ist ohne Zweifel:

$$\begin{matrix}CH_2.NH_2\\ \vdots\\ CH.SO_3H\\ \vdots\\ C\cdots O.NH_2,\end{matrix} \quad \text{die des Barytsalzes} \quad \begin{matrix}CH_2.NH_2\\ \vdots\\ CH.SO_3ba\\ \vdots\\ C\cdots O.NH_2.\end{matrix}$$

Sie bildet ein vollkommenes Analogon zu der von Schultzen aus dem Sarkosin erhaltenen Sarkosin-Carbaminsäure[1]); es ist somit nicht zu bezweifeln, dass die Carbaminsäure in der That im Organismus

[1]) Diese Ber. V, 579.

existirt und sich mit eingeführten Substanzen verbinden kann. Analog dem zweiten von Schultzen aus dem Sarkosin bei Einführung in den Organismus erhaltenen Körper: der Sarkosinsulfaminsäure, (deren empirische Zusammensetzung mit der der Taurocarbaminsäure übereinstimmt), wäre im Harn nach Einnehmen von Taurin noch ein zweiter Körper zu erwarten von der Zusammensetzung

$$\begin{array}{l} CH_2 . NH_2 \\ | \\ CH . SO_3 H \\ | \\ SO_2 . NH_2 . \end{array}$$

Ich muss die Existenz desselben noch dahingestellt sein lassen. — Bemerkenswerth ist noch, dass auch der normale Harn Spuren von Taurocarbaminsäure zu enthalten scheint, doch habe ich bisher noch nicht hinreichende Quantitäten zur Analyse erhalten. Die synthetische Darstellung der Taurocarbaminsäure ausserhalb des Körpers habe ich begonnen. —

---

211. Victor Meyer und W. Michler. (Vorläufige Mittheilung.)

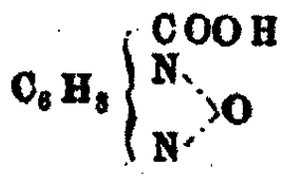
(Eingegangen am 13. Juni.)

Bringt man in eine Auflösung von reiner Binitrobenzoesäure in Natronlauge ein Stückchen fünfprocentiges Natriumamalgam, so entsteht in der, vor dem Zusatz rothen[1]), alkalischen Lösung augenblicklich ein schwarzer Fleck. Das Natriumamalgam zergeht fast momentan unter lebhafter Erwärmung und ohne Gasentwicklung, während die Flüssigkeit vollkommen schwarz wird. Nachdem acht Atomgewichte Natriumamalgam eingetragen waren, wurde vom Quecksilber abgegossen und von etwas indifferentem braunem Harze filtrirt. Man erhält eine klare aber vollkommen schwarze Flüssigkeit, welche in grösserer Verdünnung durchsichtig braun erscheint. Durch Zusatz von Salzsäure wird die gebildete Säure abgeschieden. Sie setzt sich in schwarzen Flocken zu Boden, während die wässrige Lösung farblos wird. Weder die Säure noch die alkalische Lösung verlieren durch Kochen mit Thierkohle im mindesten von ihrer dunklen Färbung, vielmehr ist diese für die reine Substanz charakteristisch. Abfiltrirt und getrocknet stellt die Säure ein sammetschwarzes, glänzendes völlig amorphes Pulver dar, das in Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig unlöslich ist. Beim Er-

---

[1]) Binitrobenzoesäure färbt sich beim Uebergiessen mit Natronlauge fuchsinroth.

hitzen zersetzt sie sich unter schwacher Verpuffung. In Kali, Natron und Ammoniak löst sie sich leicht und vollständig mit tiefbrauner Farbe auf und wird aus der Lösung durch Salzsäure unverändert abgeschieden. Das Ammoniaksalz trocknet beim Eindampfen zu einem durchsichtigen braunen Firniss ein. Die Salze des Calciums, Bariums, Magnesiums, Zinks, Quecksilbers, Bleis und Silbers sind, wie die Säure, glänzend schwarze, in kaltem und heissem Wasser unlösliche Pulver. Analysen des Zink-, Silber- und Baryumsalzes führen für die Säure zu der Formel:



$$C_6H_3\left\{\begin{array}{l}COOH\\ N\diagdown\\ \quad\;\; \rangle O\\ N\diagup\end{array}\right.$$

wonach man sie vielleicht passend als Biazoxybenzoesäure bezeichnen darf. Diese Formel werden wir durch Analyse anderer Salze und Aether zu controliren suchen, da bei den Eigenschaften der Säure und ihrer Salze erst aus vielen Analysen die Formel mit voller Sicherheit abgeleitet werden kann. Die erhaltenen Zahlen sind:

Silbersalz.

	Berechnet.	Gefunden.
C:	31.0	30.8
H:	1.1	1.9
Ag:	39.9	40.3

Zinksalz.

	Berechnet.	Gefunden.
Zn:	16.7	17.1

Baryumsalz.

	Berechnet.	Gefunden.
C:	36.3	36.0
H:	1.3	1.9
Ba:	29.6	30.3.

Das Silbersalz explodirt beim Erhitzen, das Zink- und Baryumsalz ebenfalls, aber viel weniger heftig. Ein höchst sonderbares Verhalten zeigt das Baryumsalz. Hat man es bei ca. 70° getrocknet, so ist es so elektrisch, dass die Partikelchen desselben in der Schale, in der man sie aufbewahrt, stundenlang umherspringen. Bei höherer Temperatur getrocknet verliert es diese Eigenthümlichkeit.

Wir theilen diese Resultate trotz ihrer Unvollständigkeit schon jetzt mit, um uns die Fortsetzung der begonnenen Arbeit zu reserviren, da uns dieselbe ein nicht geringes Interesse zu beanspruchen scheint. Die Aehnlichkeit, welche die Säure mit den stickstoffhaltigen Humus-, resp. Ulminsubstanzen besitzt, lässt uns nämlich vermuthen,

hier einen Repräsentanten dieser Körperklasse gefunden zu haben, dessen Formel und Constitution sich durch die Bildungsweise und Analyse weiterer Derivate sicher feststellen lässt und wir hoffen hiedurch etwas Licht über diese dunkle Reihe von Verbindungen verbreiten zu können.

Wir möchten daran erinnern, dass Emmerling und Jacobsen die von ihnen untersuchten Ulminsubstanzen zum Theil ebenfalls für Azoverbindungen zu halten geneigt sind und dass A. W. Hofmann und Geyger durch Einwirkung von Natrium auf Chlornitrobenzole ebenfalls humusähnliche Substanzen erhielten, so dass eine gewisse Verwandtschaft zwischen Azo und Humusverbindungen auch von andern Gesichtspunkten aus nicht unmöglich erscheint.

Wir setzen die Untersuchung der erhaltenen Säure fort und beabsichtigen auch andere Dinitroverbindungen in ähnlicher Weise zu untersuchen.

Zürich, den 11. Juni 1873.

---

212. Karl Heumann: Verhalten des Kupfers zu Ammoniumsulfureten.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Die Sitzungsberichte der Wiener Akademie der Wissenschaften [1]) aus dem Jahre 1872 enthalten einen Aufsatz von Priwoznik über die Bildung von Schwefelmetallen, worin derselbe zur Entschwefelung von gelb gewordenen Ammoniumsulfuret die Anwendung von Kupfer empfiehlt. Bei der Ausführung dieses Versuchs fiel mir eine bedeutende Entwicklung von Wasserstoffgas auf, welche sich nach Priwoznik's Erklärung der stattfindenden Prozesse nicht hätte einstellen dürfen. Ich liess deshalb die bereits vollständig entfärbte Flüssigkeit noch längere Zeit über dem schwarzgewordenen Kupfer stehn und erhielt eine Masse kleiner Krystallnädelchen von grauer Farbe und starkem Metallglanz. Die Analyse zeigte, dass sie aus Kupfersemisulfuret bestanden. Die Bildung eines krystallisirten Halbschwefelkupfers war jedoch nach der von Priwoznik gegebenen Gleichung $Cu\,S + Cu = Cu_2\,S$ ziemlich unwahrscheinlich, da sich nicht gut denken lässt, dass lange Krystallnadeln, welche weithin die Flüssigkeit durchziehen, ohne die Mitwirkung der letzteren gebildet wären und ihr Entstehen nur einem Additionsprozess von festem Kupfer zu festen Rinden von $Cu\,S$ zu verdanken hätten. Somit war es nöthig, eine andere Erklärung für die Bildung des Kupfersemisulfurets aufzusuchen.

---

[1]) Desgl. Ann. Chem. Pharm. 164, 46.

Bereits im Jahre 1869 haben Merz und Weith das Verhalten verschiedener Metalle zur alkalischen Supersulfureten untersucht[1]) und sind dabei schon damals theilweise zu denselben Resultaten gelangt, welche Priwoznik neuerdings beschrieben hat — jedenfalls ohne von jener Arbeit Kenntniss zu haben. Merz und Weith wandten der kräftigeren Wirkung wegen hauptsächlich platinirtes Kupfer an und erhielten dabei auch bedeutende Wasserstoffentwicklung und rhombisch krystallisirtes Halbschwefelkupfer[2]), doch geben sie einen Gehalt der Krystalle an Schwefelammonium an (4—5 pCt.), welchen ich nicht gefunden habe. Jedoch zeigte meine Analyse[3]), dass die untersuchte Probe trotz sorgfältigem Schäumen nicht ganz frei von jenen blauschwarzen aus CuS bestehenden Rinden erhalten worden war, welche gleichzeitig mit den Krystallen gebildet wurden. Derselbe Körper wird wohl auch die Ursache der Gewichtsverminderung gewesen sein, welche Merz und Weith beim Erhitzen ihres Produkts für sich und im Wasserstoffstrom beobachteten.

Durch Zusammenschmelzen von Kupfer mit Schwefel oder beim Glühen von CuS in Wasserstoff erhält man bekanntlich Cu_2S in regulären Oktaedern, während das natürliche Kupfersemisulfuret, der Kupferglanz, rhombische Formen zeigt, also auf andere Weise entstanden sein muss, was auch schon durch die vielfachen Pseudomorphosen desselben nach organisirten Gegenständen des Pflanzenreichs (Holz; die sog. Frankenberger Kornähren) bewiesen wird. Die künstlichen Nachbildungen von rhombischem Kupferglanz, welche Durocher[4]) und auch Senarmont[5]) ausführten, erfordern ebenfalls viel zu hohe Temperatur (200° bis starke Glühhitze) als dass die Entstehung jener Pseudomorphosen bei solchen Prozessen denkbar wäre; dagegen entspricht die oben erwähnte Bildung von rhombisch krystallisirtem Cu_2S auf nassem Wege viel eher den Bedingungen, wie sie hierfür erforderlich sind.

Zur Aufklärung, durch welchen Vorgang diese Krystalle entstehen, glaubte ich das Auftreten von schönen zinnoberrothen Kryställchen benutzen zu müssen, welche das Kupfer überzogen, sobald es in stark mit Schwefel gesättigtes Ammoniumsulfuret gebracht wurde. Letzteres übt nämlich noch eine secundäre Wirkung auf das

---

[1]) Zeitschrift f. Ch. 1869, 244.

[2]) Zeitschrift f. Ch. 1869. 244. Anmerkung, nach Mittheilung von Prof. Kenngott.

Theorie.		Versuch.	
Cu_2S	CuS	I.	II.
Cu - - - 79.85;	66.46	77.16	
S - - - 20.15	33.54	22.81;	23.01
		99.97	

[4]) Compt rend. XXXII. 825 } Siehe auch Fuchs: Die künstlich dargestellten
[5]) ibid. 409 } Mineralien. Haarlem 1872.

bereits gebildete Schwefelkupfer aus und bedingt so das Entstehen des rothen Körpers, welcher mit dem von Peltzer[1]), Bloxam[2]) und Vohl[3]) erhaltenen Kupferhypersulfidammonium $Cu_2(NH_4)S_7$ identisch ist. Die von Vohl angegebene Darstellungsmethode dieses Körpers gab mir das reinste Produkt, während man freilich weniger rein, jene rothen Nadeln auch geradezu beim Eingiessen von Kupfersulfatlösung in conc. Ammoniumpentasulfuret erhalten kann. Kupferhypersulfidammonium löst sich weder in Wasser noch anderen Lösungsmitteln, dagegen wird es von gelbem Schwefelammonium in ziemlich beträchtlicher Menge aufgenommen. Blanke Kupferspähne in eine solche Lösung gebracht, laufen zwar in Folge des überschüssigen Schwefelammoniums schwarz an, überzogen sich aber selbst nach längerer Zeit nicht mit krystallisirtem Kupfersemisulfuret und zersetzten überhaupt die Lösung jenes rothen Körpers in keiner Weise. Somit ist Letzterer ohne Einfluss auf die Bildung jener Krystalle.

In dieser Beziehung konnte die schon von Merz und Weith beobachtete Wasserstoffentwicklung beim Zusammentreffen von Kupfer mit Schwefelammonium einen Anhaltspunkt liefern, doch widersprach der Angabe der genannten Chemiker, dass Ammoniummonosulfuret durch Kupfer zersetzt werde, der Versuch Priwoznikes, welcher diese beiden Körper in eine Glasröhre einschloss und dabei keine Zersetzung von Belang wahrgenommen hatte. Merz und Weith benutzten Ammoniumhydrosulfuret zu ihren Versuchen, und es war daher möglich, dass die Wasserentwicklung dem additionellen H_2S zuzuschreiben ist, welcher vielleicht durch Kupfer zerlegt wird, während Ammoniummonosulfuret unangegriffen zurückbleibt. Deshalb sättigte ich concentrirte Ammoniakflüssigkeit mit H_2S, zerlegte das entstandene Hydrosulfuret durch eine der angewandten gleiche Menge an Salmiakgeist und fügte von diesem noch etwa $\frac{1}{3}$ mehr hinzu, so dass die Flüssigkeit wohl freies Ammoniak, keinenfalls aber Hydrosulfuret enthalten konnte. Ein Kolben wurde mit Kupferspähnen beschickt, vollständig mit jenem Schwefelammonium gefüllt und dann rasch ein mit einer gebogenen Gasleitungsröhre versehener Kork so tief in den Hals des Gefässes eingedrückt, dass die verdrängte Flüssigkeit das ganze unter Wasser abgesperrte Leitungsrohr erfüllte. Eine Schicht Steinöl auf das Absperrwasser gegossen diente dazu, die Diffusion der Luft in den Kolben zu erschweren. Das sich reichlich entwickelnde Gas war Wasserstoff. Nach einigen Tagen waren die Kupferspähne über und über mit Krystallen von Kupfersemisulfuret bedeckt, doch noch nach Monaten war die Gasentwicklung fast ebenso stark wie

---

[1]) Annal. Chem. Pharm. CXXVIII, 180.
[2]) Journ. of the chem. soc. Ser. 2, Vol. 3, pag. 94.
[3]) Journ. f. pr. Ch. CII, 32.

anfangs — ein Beweis wie langsam die Zersetzung vor sich geht. Kupferspähne wurden mit frisch bereitetem Ammoniummonosulfuret in eine Glasröhre eingeschmolzen; auch hier trat Gasentwicklung und Krystallbildung nach kurzer Zeit ein und als die Röhre nach acht Tagen geöffnet wurde, strömte das Wasserstoffgas unter starkem Druck aus und brannte mit grosser Flamme.

Hieraus ergiebt sich, dass die Bildung der Kupfersemisulfuretkrystalle auf der langsamen Zersetzung des Ammoniummonosulfurets durch Kupfer beruht.

Doch ist der Vorgang wohl noch etwas complicirterer Natur, insofern die über den Krystallen stehende Flüssigkeit nicht unbedeutende Mengen Kupfer gelöst enthält. Verdünnt man diese ganz farblose Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein kupferhaltiger Niederschlag ab; HCl bewirkt dasselbe. In Form des oben erwähnten Kupferhypersulfidammoniums kann das Kupfer diesmal nicht in Lösung sein — dagegen spricht ihre Farblosigkeit; vielleicht ist es eine ähnliche schwefelärmere Verbindung, welche im vorliegenden Falle gebildet wird.

Das auf nassem Weg krystallisirte Kupfersemisulfuret besteht meist aus sehr dünnen Nadeln von schwarzgrauer Farbe und starkem Metallglanz, längere Zeit feucht der Luft ausgesetzt nehmen diese durch Oxydation die Anlauffarben des Stahls an. Selbst unter dem Mikroskop ist ihre Krystallform schwer zu erkennen, weil die Seitenflächen der Nädelchen stark der Länge nach gestreift sind. In chemischer Beziehung zeigen sie alle Reaktionen des Kupferglanzes; mit gelbem Schwefelammon übergossen, gehen die Krystalle allmählig in Cu S über, doch haben die so erhaltenen Pseudomorphosen nicht mehr den Glanz und die Festigkeit der ursprünglichen Krystalle. Ammoniumpentasulfuret verwandelt sie nach wenigen Stunden in Kupferhypersulfidammonium, während die Krystalle mit conc. Silbernitratlösung übergossen, sofort die Farbe und den Glanz des metallischen Silbers annehmen, wobei das Kupfer in Lösung geht. Mittelst Quecksilber lässt sich metallisches Silber extrahiren. Schwefelsilber bleibt im Rückstand. Diese Umsetzungsweise zeigt übrigens auch das auf andere Art dargestellte Kupfersemisulfuret.

Wird Kupferoxyd mit Ammoniummonosulfuret übergossen, so findet bedeutende Reaktion und Wärmeentwicklung statt, die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ist aber auffallend gelb gefärbt und scheidet auf Zusatz von Salzsäure viel Schwefel (manchmal auch ein wenig Schwefelkupfer) ab. Wenn die Zersetzung nach der Gleichung $CuO + (NH_4)S = CuS + 2NH_3 + H_2O$ verliefe, so wäre eine Abscheidung von Schwefel, der sich natürlich im überschüssigen Einfach-Schwefelammonium sofort löst, unmöglich; dies kann nur dann

eintreten, wenn das CuO mehr Atome Sauerstoff abgibt, als Schwefelatome an das Kupfer gebunden werden, also:

$$2\,CuO + 2(NH_4)_2S = Cu_2S + 4NH_3 + 2H_2O + S.$$

Folglich deutet die Abscheidung von Schwefel bei jener Reaktion auf die Bildung von Kupfersemisulfuret.

Die Richtigkeit dieser Schlussweise lässt sich durch ähnliche Zersetzungen illustriren. So erhält man beim Erwärmen von Bleioxyd mit Ammoniummonosulfuret (natürlich unter Luftabschluss) schwarzes Schwefelblei, während die darüberstehende Flüssigkeit farblos ist und keinen Schwefel gelöst enthält. Verwendet man aber Bleihyperoxyd zu diesem Versuch, so ist das noch unzersetzte Ammoniummonosulfuret durch Schwefelabscheidung stark gelb gefärbt, wobei gerade wie bei Anwendung von Kupferoxyd von selbst starke Erwärmung eintritt.

Das Produkt der Einwirkung des Einfach-Schwefelammonium auf Kupferoxyd ist jedoch nicht allein Cu_2S, sicherlich wird dabei auch viel CuS gebildet, denn der schwarze Niederschlag oxydirte sich trotz raschem Auswaschen und Trocknen so bedeutend, dass auf eine Analyse verzichtet werden musste[1]), weil wegen noch vorhandenen unveränderten Kupferoxyds es nicht zulässig war, schwefelwasserstoffhaltiges Waschwasser anzuwenden. Zudem ist das Verhältniss von Cu_2S zu CuS keinenfalls ein constantes, sondern abhängig von der Dauer der Einwirkung, weil, wie schon oben hervorgehoben wurde, Halbschwefelkupfer in Berührung mit gelbem Schwefelammonium binnen kurzer Zeit in Monosulfuret übergeht.

Metallisches Silber in Pulverform angewandt entschwefelt alkalische Supersulfurete, wie sowohl Merz und Weith, als auch Priwoznik angegeben haben; Ammoniummonosulfuret wird aber von Silber nicht weiter zerlegt, denn selbst nach mehreren Wochen zeigte sich weder Schwärzung desselben, noch war Gasentwicklung zu beobachten, und in der Flüssigkeit konnte keine Spur gelösten Silbers nachgewiesen werden.

Somit ist es klar, dass die Bildung eines krystallisirten Silberglanzes auf diesem Wege — wenigstens binnen kürzerer Zeiträume — nicht erwartet werden kann, weil die für die Entstehung des krystallisirten Kupfersemisulfurets als wesentlich nachgewiesene Bedingung: langsames Zersetztwerden des Einfach-Schwefelammoniums durch das Metall, hier durchaus nicht gegeben ist.

Darmstadt, Laboratorium des Polytechnikums. Mai 1873.

---

213. Arno Behr und W. A. van Dorp: Ueber die Einwirkung des erhitzten Bleioxydes auf organische Körper.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. van Dorp.)

Die Einwirkung starker Hitze auf organische Körper besonders der aromatischen Gruppe ist schon vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen und hat zu interessanten Resultaten geführt. Doch sind diese Reactionen meistens complicirter Natur, weil bei derjenigen Temperatur, wo überhaupt Einwirkung stattfindet, ein Theil der Substanz einer zu weit gehenden Zersetzung unterliegt.

Die primäre Wirkung der Hitze auf aromatische Kohlenwasserstoffe besteht in den meisten Fällen in einer Condensation unter Wasserstoffabspaltung. Aus dem Benzol entsteht auf diese Weise Diphenyl und Diphenylbenzol, aus dem Dibenzyl Stilben und Phenanthren, aus dem Benzyltoluol Anthracen. Es war zu erwarten, dass diese Reactionen bei einer niedrigeren Temperatur und glatter verlaufen würden, wenn man durch ein oxydirendes Mittel, das im Stande wäre, die frei werdenden Wasserstoffatome anderweitig zu binden, der Condensation zu Hülfe käme. Die leichter reducirbaren Metalloxyde boten sich zunächst zu diesem Zwecke dar; wir wählten als das zugänglichste das Bleioxyd. Es zeigte sich bald, dass dasselbe in vielen Fällen die erwartete Wirkung ausübt. Die Versuche wurden so angestellt, dass Bleioxyd in einer Glasröhre auf dem Verbrennungsofen erhitzt und der Dampf der zu untersuchenden Substanz darüber geleitet wurde. Wir hielten die Temperatur stets unter Rothgluth; bei den meisten Substanzen genügte eine weit schwächere Hitze. Hierbei wird das Bleioxyd theilweise bis zu metallischem Blei reducirt. Sehr glatt verläuft die Reaction bei dem Acenaphten $C_{10}H_6 \begin{matrix} \cdots CH_2 \\ \vdots \\ \cdots CH_2 \end{matrix}$. Dasselbe liefert bei schwacher Hitze einen bei 92—93° schmelzenden Kohlenwasserstoff, der in Alkohol sehr leicht löslich ist und daraus in grossen glänzenden Blättern von goldgelber Farbe krystallisirt. Es ist nicht wahrscheinlich, dass Letztere dem Körper eigenthümlich ist; bis jetzt aber war bei mehrmaligem Umkrystallisiren eine Abnahme der Färbung nicht zu bemerken. Die Analyse führte zu der Formel $C_{12}H_8$.

	Gefunden.	Berechnet.
C	94.79	94.74
H	5.45	5.26

Es wäre demnach Acetylennaphtalin: $C_{10}H_6 \begin{matrix} \cdots CH \\ \vdots\vdots \\ \cdots CH \end{matrix}$ Bei der Oxydation liefert es Naphtalsäure. Die Pikrinsäureverbindung kry-

stallisirt in gelben Nadeln, ist sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und schmilzt bei 201—202°.

Dibenzyl liefert sehr erhebliche Mengen von Stilben, das an seinem Schmelzpunkt, seiner Krystallform und dem charakteristischen, bei 230° schmelzenden Bibromid leicht erkannt wurde. Daneben entstehen geringe Mengen eines andern Kohlenwasserstoffs, den wir noch nicht isolirt haben.

Benzyltoluol giebt viel Anthracen.

In allen diesen Fällen geht die Reaction in einem Molekül vor sich; nicht so leicht trifft sie ein, wenn sich zwei Moleküle zur Bildung der neuen Verbindung zusammenlagern müssen. Als Beispiele dieser Art führen wir die Bildung von immerhin nicht unerheblichen Mengen Diphenyl aus Benzol, und Stilben aus Toluol an — bei Temperaturen, bei denen diese Körper, für sich erhitzt, unverändert bleiben. Das Diphenyl wurde durch seine Krystallform, seinen Schmelzpunkt und das bei 164° schmelzende Dibromdiphenol identificirt. Das Stilben stimmte in allen Eigenschaften mit dem aus Dibenzyl erhaltenen überein.

Doch nicht nur die Kohlenwasserstoffe unterliegen der Wirkung des erhitzten Bleioxyds. Von sauerstoffhaltigen Körpern schien uns das Tolylphenylketon wegen seiner Beziehung zum Benzyltoluol und dadurch zum Anthracen von besonderem Interesse. Wir stellten dasselbe nach der Methode von Kollarits und Merz (d. Ber. VI. 538) dar und untersuchten die von genannten Herren beschriebene flüssige und feste Modifikation gesondert. Es zeigte sich das merkwürdige Resultat, dass das flüssige Keton über mässig erhitztes PbO geleitet reichliche Mengen Anthrachinon lieferte, während das feste Tolylphenylketon keine Spur davon gab. Im Einklang mit diesen Versuchen fanden wir, dass beim Ueberleiten dieser Ketone über erhitzten Zinkstaub das flüssige Anthracen in grosser Menge, das feste dagegen keines lieferte.

Diese Resultate bestätigen zunächst, was schon Kollarits und Merz andeuten, dass die beiden Modifikationen des Tolylphenylketons als zwei isomere Biderivate des Benzols aufzufassen sind; sie berühren die Frage nach der Constitution des Anthracens, das man auch als ein Biderivat des Benzols betrachten kann; endlich legen sie die Vermuthung nahe, dass das Zinke'sche Benzyltoluol doch aus zwei isomeren Modifikationen besteht. Wir enthalten uns weiterer Spekulation hierüber, bis wir diese Verhältnisse genauer studirt und namentlich das Produkt der Zinkstaubreaction des festen Ketons näher untersucht haben; es scheint Benzyltoluol zu sein.

Aus Anilin erhielten wir mit PbO in geringer Menge eine in Nadeln krystallisirende, bei 170° schmelzende Base; Phenol, Benzylchlorid lieferten ebenfalls krystallinische Produkte, und es scheint uns

überhaupt die Reaction einer ausgedehnten Anwendung fähig. Wir hoffen darüber in nächster Zeit berichten zu können.

Berlin. Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

---

314. W. H. Pike: Zur Kenntniss des Sulfoharnstoffs.

Mittheilung aus dem Berl. Univ. Laboratorium CXLVII.

(Eingegangen am 16. Juni).

Durch die in Nr. 9 der Berichte veröffentlichte Notiz des Herrn Nencki über Derivate des Sulfoharnstoffs sehe ich mich veranlasst, einige von mir angestellte Versuche über denselben Gegenstand hier zur vorläufigen Kenntniss zu bringen.

In der Absicht, die Entschwefelungsprodukte von Schwefelharnstoffen zu untersuchen, welche an Stelle eines Wasserstoffatomes Säureradicale enthalten, habe ich den Benzoylsulfoharnstoff dargestellt. Derselbe bildet sich beim Erhitzen von Sulfoharnstoff mit Benzoylchlorid im offenen Kolben auf 120° in ruhiger glatter Reaction. 2 Moleküle Sulfoharnstoff lösen sich beim allmähligen Erwärmen in 1 Mol. Benzoylchlorid zu einem gelben Brei, welcher bei der oben angegebenen Temperatur erstarrt. Das Reactionsprodukt bildet, aus Alkohol krystallisirt, schön glänzende, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 169°—170° (uncorr.)

Bei der Analyse wurden folgende mit der Formel

$$C_6H_5.CO.NH.CS\ NH_2$$

stimmende Zahlen gewonnen:

	Theorie.		Versuch.
C	53.33	C	53.06
H	4.22	H	4.45

In seinen weiteren Eigenschaften schliesst sich der Körper an die übrigen bekannten Schwefelharnstoffe an. Er besitzt einen ausserordentlich bittern Geschmack und bildet ein in Wasser unlösliches, krystallinisches Platinsalz. Seine Löslichkeit in Aether und Alkohol ist bedeutend, in Wasser dagegen löst er sich nur schwierig.

Durch Entschweflung mittelst Bleioxyds allein oder bei Gegenwart von Ammoniak hoffe ich Benzoylguanidin und Benzoyldicyanamid zu erhalten. In der That habe ich durch Behandlung der alkoholischen Lösung mit Ammoniak und Bleioxyd eine Substanz erhalten, welche durch die Leichtigkeit, mit welcher sie ein wohlkrystallisirtes salzsaures Salz und Platinsalz liefert, ausgezeichnet ist. Binnen Kurzem hoffe ich die Untersuchungsresultate hierüber mittheilen zu können.

Correspondenzen.

215. H. Schiff, aus Florenz, den 1. Juni 1873.

E. Pratesi (*Gazz. chim.* II. 555) hat, wie früher das phenolsulfosaure Anilin, jetzt phenolsulfosaures Toluidin, chlorphenolsulfosaures Anilin und phenolsulfosaures Chloranilin der trockenen Destillation unterworfen und dabei die in den nachfolgenden Gleichungen angedeuteten Produkte erhalten:

$$\underset{\text{Toluidinphenolsulfat.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\SO^3H\,.\,C^6H^4\,.\,CH^3\,.\,NH^2\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Phenol.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Amidotoluolsulfosäure.}}{C^6H^3\,.\,CH^3\left\{\begin{matrix}NH^2\\SO^3H.\end{matrix}\right.}$$

$$\underset{\text{Anilinchlorphenolsulfat.}}{C^6H^3Cl\left\{\begin{matrix}OH\\SO^3H\,.\,C^6H^5\,.\,NH^2\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Chlorphenol.}}{C^6H^3Cl\left\{\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Amidobenzolsulfosäure.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}NH^2\\SO^3H.\end{matrix}\right.}$$

$$\underset{\text{Chloranilinphenolsulfat.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\SO^3H\,.\,C^6H^4Cl\,.\,NH^2\end{matrix}\right\}} = \underset{\text{Phenol.}}{C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\H\end{matrix}\right.} + \underset{\text{Amidochlorbenzolsulfosäure.}}{C^6H^3Cl\left\{\begin{matrix}NH^2\\SO^3H.\end{matrix}\right.}$$

Der in den betreffenden Säuren enthaltene Benzolrest entstammt also dem Anilin oder dem Toluidin. In Uebereinstimmung hiermit erhielt E. Kopp bei der Destillation der Anilinsalze der beiden isomeren Phenolsulfosäuren dieselbe Amidobenzolsulfosäure. Der Verf. verspricht weitere Mittheilungen über die oben erwähnte Amidochlorbenzolsulfosäure.

S. de Luca's Angaben über Cyclamin (das. II. 556) enthalten nur das bereits in den Jahren 1857 und 1858 von ihm darüber Veröffentlichte.

G. Bellucci (das. III. 1) hat seine frühere Angabe, dass der von den Pflanzen im Sonnenlichte ausgehauchte Sauerstoff nicht die Eigenschaften des Ozons habe, durch neuere Versuchsreihen bestätigt. Es ist zu erwähnen, dass in einer Versuchsreihe das ozonoskopische Papier der Einwirkung des direkten Sonnenlichtes entzogen war; in einer zweiten vegetirten die Pflanzen direkt in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser, welches ein wenig Jodkaliumkleister enthielt.

Die Untersuchungen von Lieben und Rossi (das. III. 20) über normale Butylverbindungen sowie über die isomeren Capronsäuren sind bereits in den Annalen veröffentlicht worden.

G. Dal Sie (*Gazz. chim.* III. 34) fand in der Asche der rothen Gummiröhren reichliche Mengen von Schwefelantimon. Der Aschengehalt betrug 8 pCt.

Nach A. Cossa (das. III. 135) lösen 1000 Th. Wasser bei 16°, 5 — 2.19 Th. und bei 22° — 2.352 Th. reinen Gypses. Eine gesättigte Gypslösung wirkt auf Felsarten, welche Alkalisilikate enthalten, weit leichter zersetzend und nimmt in gleicher Zeit viel mehr lösliche Bestandtheile daraus auf als reines Wasser. Verf. experimentirte mit Gneis, verschiedenen Trachyten und Graniten, Feldspath, Basalt, alle zu feinem Pulver zerrieben.

Paternò und Fileti (das. III. 121) haben in dem im Vacuum zwischen 220° und 320° übergehenden Nebenprodukten von der Darstellung des Benzylphenols nicht unbedeutende Mengen von Anthracen aufgefunden. Es soll untersucht werden, ob dasselbe von einer Zersetzung des Benzylphenols herrührt. Benzylphenol giebt keine Eisenreaktion. Ihr Correspondent hat diese Angabe an zwei ihm von Paternò mitgetheilten Proben bestätigt gefunden.

Bei der Einwirkung von Chloracetyl auf Benzylphenol entsteht ein Acetat $CH^2 \begin{cases} C^6 H^5 \\ C^6 H^4 . O . C^2 H^3 O \end{cases}$, als schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit welche das Licht stark bricht, bei 317° (corr.) unzersetzt kocht und bei 16° eine Dichte von 1, 1043 besitzt. Durch Wasser, Alkohol und Ammoniak wird das Acetat unter Bildung von Benzylphenol zersetzt.

Lässt man Phosphorchlorid auf dem Wasserbade auf Benzylphenol einwirken und zersetzt das Produkt mit Wasser, so erhält man ein alsbald erstarrendes braunes Oel, welches sich bei Behandlung mit wenig Aether in eine weisse krystallinische Substanz verwandelt. Es ist ein Phosphat von der Formel:

$$P''' O (O . C^6 H^4 . CH^2 . C^6 H^5)^3,$$

schmilzt bei 93—94°, ist wenig löslich in Aether, löslicher in Alkohol und in Chloroform. Letztere Lösung hinterlässt es krystallinisch. — Bei der Einwirkung des PCl^5 auf Benzylphenol entsteht noch ein chlorhaltiges Oel, vielleicht $C^6 H^5 . CH^2 . C^6 H^4 Cl$.

Beim Erwärmen des Benzylphenols mit 1½ Th. conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht eine in Wasser lösliche Masse, welche eine Sulfosäure enthält. Diese, sowie Baryt-, Blei- und Kupfersalz wurde nicht krystallisirt erhalten, aber die Analyse der Salze deutet auf eine Disulfosäure von der Zusammensetzung

$$C^6 H^5 . CH^2 . C^6 H^2 \begin{cases} OH \\ (SO^3 H)^2 \end{cases}.$$

Unter der Einwirkung von Kohlensäure und Natrium geht eine geringe Menge von Benzylphenol in das Natriumsalz der Benzyloxybenzoesäure $C^6H^5.CH^2.C^6H^3\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$ über. Diese Säure krystallisirt aus heisser wässriger Lösung in kleinen farblosen Nadeln, welche sich leicht in Alkohol und in Aether lösen und bei 139—140° schmelzen. Das Silbersalz ist ein weisser käsiger Niederschlag, welcher aus einer grösseren Menge siedenden Wassers in kleinen Nadeln krystallisirt.

J. Guareschi hat die Frage nach der Umwandlung des natürlichen Cymols in ein drehendes Tereben durch im Florentiner Laboratorium mit grosser Sorgfalt ausgeführte Versuche zur Entscheidung zu bringen gesucht. Natürliches Cymol konnte nicht von ganz constantem Siedepunkt erhalten werden, es war aber frei von allen unterhalb 173° siedenden Oelen und gab nach sechsmonatlicher Behandlung mit Alkohol und Salpetersäure auch nicht eine Spur eines Hydrats. Dieses Cymol ist rechtsdrehend und zwar besitzen die zwischen 173—178° übergehenden Antheile ein bedeutend grösseres Drehungsvermögen als die zwischen 178—181° übergehenden. Das natürliche Cymol scheint zwei isomere durch Fraktionirung nicht trennbare Cymole zu enthalten. Cuminol besitzt kein Drehungsvermögen. Das Cymol in Aetherweingeist gelöst wurde 3 Wochen lang mit 4 pCt. Natriumamalgam behandelt; hierdurch wurde das Drehungsvermögen nicht vergrössert, es wurde aber bei darauf folgender sehr sorgfältiger Fraktionirung eine geringe Menge eines unter 170° übergehenden Oeles erhalten, welches indessen nach 3wöchentlicher Behandlung mit Alkohol und Salpetersäure kein Hydrat gebildet hat. Diese Versuche schliessen die Möglichkeit einer Wasserstoffaddition nicht aus, aber sie beweisen, dass ein etwa in geringer Menge entstehendes Tereben jedenfalls kein grösseres Drehungsvermögen besitzt als das zu seiner Bildung dienende Cymol. Guareschi gelangt zu demselben Schlusse wie Longuinine (diese Berichte V, S. 730) dass nämlich alle Cymole, bei welchen Letzterer früher Wasserstoffaddition versuchte, von vorn herein durch ein Tereben verfälscht gewesen seien.

Guareschi hat sich ferner mit Einwirkung von Amiden auf Phenole beschäftigt. Lässt man eine Lösung von Benzamid in Phenol am Rückflusskühler kochen, so entwickelt sich Ammoniak und man erhält eine reichliche Menge von Phenylbenzoat

$$C^6H^5.CO.NH^2 + C^6H^5.OH = NH^3 + C^6H^5.CO.O.C^6H^5$$

In ähnlicher Weise giebt Acetamid mit Leichtigkeit reines Phenylacetat. Bekanntlich werden beide Verbindungen durch Ammoniak wieder in umgekehrter Weise zersetzt. — Auf Methylsalicylat wirkt Benzamid in complicirterer Weise ein. Unter anderen Produkten

bildet sich auch hier Phenylbenzoat, neben einer gelben stickstoffhaltigen bei 254—256° schmelzbaren Substanz, welche aus der Lösung in siedendem Chloroform krystallisirt erhalten wird; ihre Zusammensetzung ist noch nicht festgestellt. —

Ihr Correspondent hat im Anschluss an seine Untersuchungen über die Synthese von Gerbsäuren versucht, die Phloretinsäure durch Behandlung mit Phosphoroxychlorid in eine solche Säure zu verwandeln. Bei etwa 60° erfolgt Lösung durch Salzsäureentwicklung und nach etwa einer Stunde gesteht das ganze zu einer weissen Masse. Mit wasserfreiem Aether, Weingeist und Wasser gewaschen löst man dieselbe in siedendem Eisessig und erhält beim Erkalten eine weisse Krystallmasse, welche der Formel

$$C^{27} H^{26} O^{7} = 3 C^{9} H^{10} O^{3} - 2 H^{2} O$$

entspricht. Diese Verbindung, welche ich als Trifloretid bezeichne, besitzt keine Gerbsäurereaktionen.

Floroglucin wird durch Phosphoroxychlorid theilweise in Floroglucid $C^{12} H^{10} O^{5}$ verwandelt.

Aus nach Graebe's Angabe dargestellter Trichlorhydrochinonsulfosäure wurde dagegen bei Behandlung mit Phosphoroxychlorid eine nicht krystallinische Substanz erhalten, welche alle Gerbsäurereaktionen besitzt. Diese Substanz ist jedoch nicht in einem zur Analyse erforderlichen Grade von Reinheit erhalten worden. —

---

210. Specificationen von Patenten für Frankreich.

93833 und Zusatz. Pelhuche, Pervilly (Dep. de la Seine Infér.) „Phosphorbereitung."

Datirt 22. Januar 1872.

Die Specification beschreibt einen Apparat zur continuirlichen Bereitung von Phosphor. Derselbe besteht aus zwei Cylindern aus Eisen oder Gusseisen, welche in einander passen; der innere Cylinder ist kürzer wie der äussere und wird mit einem Gemenge von Kalksuperphosphat und Kohle angefüllt, während der überbleibende Raum des äusseren Cylinders Holzkohle enthält. Man beginnt mit dem Erhitzen des äusseren Cylinders und setzt den inneren erst dann ein, wenn der erstere zur Weissgluth gelangt. Wenn die Ladung erschöpft ist, wird einfach der innere Cylinder durch einen neuen ersetzt. Der Erfinder zersetzt 100 Th. Knochenasche oder dreibasisches Kalkphosphat, welche in 1000 Th. Wasser aufgeschwemmt sind, mit 96—100 Th. Schwefelsäure (66° B.) und behauptet, beim Behandeln des so erhaltenen Superphosphats die Totalität des Phosphors zu gewinnen (?).

93864. Lebaigue, Paris. „Agglomeriren von Coaks."

Datirt 15. Januar 1872.

Man vermengt den Coaksstaub mit einer gewissen Menge Lehm und Sägespäne, letztere, um die durch den Lehmzusatz erzeugte Erniedrigung des Brennwerthes wieder auszugleichen. Für mittleren Coaksstaub wendet man an: 48 Kilogr. Staub, 7.5 Kilogr. Lehm, 5 Kilogr. Sägespäne und eine hinreichende Menge Wasser um eine homogene Masse zu erzielen, welche man mittelst einer Maschine in parallele pipedische Stücke formen kann.

9374. Ruck. „Verbesserungen bei der Gasbereitung."
Datirt 17. Januar 1872.

Englisches Patent No. 3504. 1871.

93877. Tessié du Motay, Paris. „Klären und Entfärben von Zuckerflüssigkeiten."
Datirt 16. Januar 1872.

Bei diesem Verfahren wird die Anwendung von Knochenkohle umgangen. Der Zuckersaft wird mit Kalk behandelt, und der gelöste Kalk theilweise mittelst der Bisulfite von Kalk, Magnesia oder Thonerde ausgefällt; der Niederschlag reisst die gefärbten Stoffe mit nieder, da die Entfärbung in alkalischer Lösung stattfindet. Auch bei mit Baryt behandelten Melassen wirken dieselben Bisulfite entfärbend, wenn man theilweise den gelösten Baryt damit ausfällt.

93883. Biot, Saint-Etienne (Dep. de la Loire) „Ammoniakgewinnung."
Datirt 2. Februar 1872.

Das Verfahren beruht auf der Thatsache, dass bei der Destillation schwach ammoniakalischer Wässer die Totalität des Alkalis sich in dem ersten Viertel der destillirten Flüssigkeit ansammelt; ferner bei einer zweiten Destillation concentrirt sich das Ammoniak in der ersten Hälfte. Man bedient sich bei diesen Destillationen eines besonderen Apparates, der eine gewisse Aehnlichkeit mit dem zur Rectification der Kohlenwasserstoffe des Theers angewendeten Apparate hat.

93902. Manin, Lyon. „In Meerwasser lösliche Seife."
Datirt 20. Januar 1872.

Die Seife besteht aus Harzseife und Leim. Zu ihrer Bereitung wendet man an: 40 Th. Oele oder Fette, 10 Th. Harz, 40 Th. Knochen- oder Fischleim, 1 Th. oxalsaures Kalium. Die Fette und das Harz werden nach den bekannten Methoden unter Anwendung eines Ueberschusses an Alkali verseift, und dann der in einer Lösung von oxalsaurem Kalium aufgelöste Leim hinzugesetzt, und das Gemenge bei 50—60° tüchtig umgerührt. Die Seife besitzt das Aeussere der gewöhnlichen Seife, ist jedoch in Meerwasser vollkommen löslich. Bei Anwendung von Kali erhält man eine Schmierseife.

93911. Voisin, Tours. „Brennofen für keramische Producte."
Datirt 31. Januar 1872.

Der Ofen ist ein Ringofen mit einer Reihe Abtheilungen (bis zu 10), welche jede eine besondere Feuerung besitzen und alle mit einander in Verbindung stehen, und zwar in der Art, dass die Verbrennungsgase der einen durch die anderen hindurchgehen müssen, ehe sie in den Schornstein gelangen. Wenn der Brand in der ersten vollendet ist, wird das Feuer in der folgenden fortgesetzt und so weiter. Inzwischen kühlt die erste ab und kann entleert und frisch beschickt werden. Man benutzt so die sonst verlorene Wärme und erzielt eine Ersparniss an Brennmaterial von 40—70%.

93915. Blondin. „Behandeln saurer Theerrückstände."
Datirt 20. Januar 1872.

Die sauren Theere, von der Behandlung der Theeröle mit Schwefelsäure herrührend, werden mit Kochsalz versetzt; es entweicht Salzsäure, und man hat nur noch das gebildete Natriumsulfat durch Waschen mit Wasser zu entfernen.

93921. Deacon. „Chlorbereitung etc."
Datirt 20. Januar 1872.

Englisches Patent No. 1908. 1871.

93925. Hargreaver et Robinson. „Bereitung von schwefelsaurem Natron etc."
Datirt 20. Januar 1872.

Englisches Patent No. 1928. 1871.

93936. Pancardy, Saint Laurent du Var (Dep. des Alpes-Maritimes). „Behandlung von Oelrückständen."
Datirt 6. Februar 1872.

Durch Schütteln der Oelrückstände mit einer Kochsalzlösung erhält man schon eine gewisse Quantität klaren Oels. Sodann lässt man dieselben durch mit Baumwolle angefüllte Kissen aus dichtem Zeug absorbiren, wobei die festen Bestandtheile an der Oberfläche bleiben und leicht entfernt werden können. Das eingedrungene Oel wird durch starkes Pressen der Kissen wiedergewonnen.

93942. Ubertin, Ajaccio. „Zündhölzer."
Datirt 18. November 1871.

Die Specification ersetzt den Schwefel der gewöhnlichen Zündhölzer durch Fichtenharz (Colophonium).

93943. Van Auken. „Anfertigen künstlicher Steine etc."
Datirt 22. Januar 1872.

Zum Agglomeriren des Kalks, Cements und Sands bei der Herstellung künstlicher Steine, Marmors, Stucks etc. wird eine alkalische Schellacklösung (50—60 Grm. Alkali, 450 Grm. Schellack, 4 Liter Wasser) angewendet. Das Gemenge wird in die Formen eingeschlagen. Nach dem Trocknen werden die angefertigten Stücke mit einer Lösung von 450 Grm. Schellack in 4 Liter Alkohol, Aether oder Terpentinöl oberflächlich abgewaschen.

93948. Band. „Bierfabrication."
Datirt 25. Januar 1872.

Der Erfinder wendet ein Gemenge von $\frac{1}{2}$—$\frac{2}{3}$ Mais und $\frac{1}{3}$—$\frac{1}{2}$ Gerstenmalz an. Der Mais wird während 36 Stunden in eine Lösung von Kalium-, Natrium- oder Calcium-Sulfit, Bisulfit oder Hyposulfit in 100 Liter Wasser eingeweicht, darauf während 24—36 Stunden auf Böden ausgebreitet und geschrötet. Endlich wird er getrocknet und kann aufbewahrt werden; es ist jedoch vorzuziehen, ihn frisch anzuwenden. Der Mais hat durch diese Behandlung seinen ranzigen Geschmack verloren und wird leichter durch die Diastase gelöst.

93949. Band. „Malzbereitung."
Datirt 25. Januar 1872.

Die Gerste wird während 3—4 Tagen in eine Lösung von 500 Gr. Kali- oder Natronsalpeter in 100 Liter Wasser eingeweicht und dabei die Flüssigkeit 3—4mal erneuert. Darauf werden die Körner gewaschen und in dem Bottich selbst, der eine besondere Construction besitzt, keimen gelassen; während des Keimens entfernt man durch Aspiration die Gase, welche sich bilden, so dass der Process immer in frischer Luft statt hat.

Die gekeimte Gerste wird wie gewöhnlich weiter behandelt.

93967. Lebée. „Verbesserungen in der Zuckerbereitung."
Datirt 25. Januar 1872.

Die Specification führt verschiedene Mittel an zur Entfernung des, bei der Behandlung der Zuckersäfte sich bildenden Schaumes und beschreibt mehrere continuirliche Pressen zum Pressen des Rübenbreis.

93978. Ville. „Verbesserungen bei der Bereitung von Superphosphaten."

Datirt 6. Januar 1872.

Der Erfinder bedient sich der hydraulischen Presse, um den Ueberschuss an Chlorcalcium, der sich bei der Behandlung der Phosphate mit Salzsäure bildet, aus dem Superphosphat zu entfernen. Das Trocknen des erhaltenen Produkts wird bei 100° vollendet.

93983. Bachet. „Kali- und Natronbereitung."

Datirt 27. Januar 1872.

Man zersetzt Chlorkalium oder Chlornatrium in der Siedhitze durch Bleioxyd: es bildet sich unlösliches Bleioxychlorid und Kali oder Natron, welche Bleioxyd in Lösung halten. Die Reaction ist jedoch nicht vollständig und es bedarf wiederholter Behandlungen mit frischem Bleioxyd, um die Flüssigkeit an Alkali anzureichern. Beim Abdampfen krystallisirt zuerst das Chlorid und zuletzt bleibt kaustisches Alkali. Will man kohlensaure Salze erhalten, so behandelt man die concentrirte Lösung mit Kohlensäure, wodurch Kalium oder Natriumbicarbonat ausfallen, welche man durch Erhitzen in Carbonate überführt.

Das Bleioxychlorid wird durch Kalkhydrat in Gegenwart von Wasser in Bleioxyd zurückgeführt und von Neuem angewendet. Die Regenerationswasser enthalten noch Bleioxyd aufgelöst, welches durch Kohlensäure ausgefällt und durch Erhitzen in Bleioxyd verwandelt wird.

94041. Rave. „Extraction der Farbstoffe aus Farbhölzern."

Datirt 29. Januar 1872.

Die Hölzer (Caliatour, Sandelholz u. s. w.) werden in Pulverform und in der Kälte mit Kalk und Natron behandelt, und die Lösung durch eine Säure (Salzsäure) ausgefällt. Der Niederschlag kann in Teigform oder in Pulverform in den Handel geliefert und direct zum Färben und Bedrucken angewendet werden.

94066. Knab und Depoisson. „Dungmittel."

Datirt 1. Februar 1872.

Die Erfinder wenden statt Natron, bei der Papierfabrikation aus Holz, Kali an und dampfen die Waschwässer des Papierbreis ein. Der Rückstand bildet ein vorzügliches Dungmittel; er enthält neben dem angewendeten Kali alle aus dem Holz ausgezogenen organischen und mineralischen Stoffe, und bis zu 2 pCt. Stickstoff.

94073. Mackintire. „Verbesserungen in der Eisenindustrie".

Datirt 13 December 1871.

Die Specification giebt eine Reihe von Verbesserungen bei dem Puddelprocesse und anderen Behandlungen des Eisens an, welche sich ausschliesslich auf die anzuwendenden Oefen und Vorrichtungen beziehen.

94080. Amies. „Künstlicher Dünger."

Datirt 5. Februar 1872.

Englisches Patent No. 3409, 1871.

94093. Labarre. „Dünger."

Datirt 5. Februar 1872.

Das Verfahren besteht darin, die Excremente in 24 Stunden in einem festen Dünger zu verwandeln. Die Excremente werden in einen eisernen Bottich gebracht, welcher einen mit Filz oder einem anderen Filtrirstoffe bekleideten doppelten Boden besitzt; der Zwischenraum der beiden Böden steht mit einer Luftpumpe in Verbin-

dung, und durch Auspumpen erzielt man ein sehr rasches Filtriren. Die auf dem Filter bleibende Masse wird in 2—3 Centim. hoher Schicht auf Platten ausgebreitet und in einer gut ventilirten Trockenkammer rasch abgetrocknet.

94094. Lacroix. „Porzellanfarben in Breiform."

Datirt 25. Januar 1872.

Die Farben zur Porzellanmalerei werden zuerst mit Wasser zerrieben, sodann mit Terpentinöl angerieben und mit fetter Essenz (an der Luft verharztes Terpentinöl) unter Zusatz einiger Tropfen Lavendelöle verdickt. Wenn die Farben die gehörige Consistenz erlangt haben, werden sie in Hülsen aus Metall, Pergament, Caoutchouc u. s. w. eingeschlossen.

94100 De Montebello. „Zubereitung des Hanfs von Alfa (Sparta)."

Datirt 5. Februar 1872.

Die Stengel der Pflanze werden während 24 Stunden in eine schwach alkalische Lauge getaucht, darauf 2 Stunden mit Dampf behandelt, getrocknet und zwischen Walzen der Länge nach zerdrückt. Sodann wird die zerdrückte Masse in Säcke gebracht, während 24 Stunden in ein schwach alkalisches Bad getaucht, in der Wärme mit einer ähnlichen Lauge gewaschen, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Endlich werden die Fasern mittelst einer Maschine von den Stengelresten befreit und geglättet. Die so zubereitete Pflanzenfaser kann direct zur Papierfabrication u. s. w. angewendet werden.

94108. Weber. „Galvanische Elemente."

Datirt 6. Februar 1872.

Patentinhaber bringt folgende Verbesserungen an: 1) Er benutzt natürlichen Graphit als Electrode, oder als reducirenden Körper in Gegenwart gewisser Oxyde und Flüssigkeiten. 2) Er versieht die Thonzelle mit einem Rand, der das erstere Gefäss bedeckt. 3) Er richtet tragbare Elemente her, indem er die Thonzelle durch einen zeugernen Sack ersetzt, während das äussere Gefäss Sägespäne enthält, welche mit der Flüssigkeit getränkt sind (gewöhnlich Salmiaklösung) 4) Er schützt die eisernen Theile gegen Oxydation, indem er sie galvanisch mit einem andern Metalle überzieht und die Schicht amalgamirt.

94119. Duncan und die HH. Newlands. „Verbesserungen bei der Zuckerfabrication."

Datirt 8. Februar 1872.

Englisches Patent No. 2090 1871.

94132. Lestage. „Reinigung von Terpentinöl."

Datirt 21. Februar 1872.

Man erzielt eine sehr leichte Reinigung des Terpentinöls durch Behandeln desselben mit einer Mischung von feinem Fischleim und Kochsalz.

94139. Rousseau, Sohn und Cochard. „Conservation von Lebensmitteln."

Datirt 8. Februar 1872.

Es werden dazu lösliche Kalksalze (Acetat, Bicarbonat, Biphosphat, Kalkwasser) angewendet. Die Lebensmittel werden während einer gewissen Zeit in eine Lösung von Kalkacetat (von 4—6° B.) eingetaucht und dann in gut verschliessbare Fässer eingepackt. Vor der Consommation hat man sie nur in lauwarmes Wasser einzuweichen. Dieses Verfahren stimmt mit dem von Sacc vollständig überein.

94148. Biot, Saint-Etienne (Dep. de le Loire). „Ammoniakbereitung."

Datirt 27. Februar 1872.

Das Patent beschreibt einen Apparat, mit Hülfe dessen man durch eine einzige Operation Ammoniak von 28—30° fabriciren kann. (Siehe ein ähnliches Patent desselben Erfinders, oben No. 93888.)

94176. Trouillet. „Kalklöschen."

Datirt 17. Februar 1872.

Nach dem Patente erhält man beim Löschen des Kalks in geschlossenen Räumen ein feineres, von Graupeln und Stücken freies Produkt, als beim Löschen in freier Luft.

94178. Barbet. „Einsalzen von Fleischen."

Datirt 12. Februar 1872.

Das Fleisch wird durch Druck mit der Salzlacke imprägnirt.

94193. Jaubert und Hirschler, Marseille. „Anwendung des indianischen Blumenrohrs" (Familie der *Marantaceen.*)

Datirt 29. Februar 1872.

Die Erfinder benutzen das Blatt des indianischen Blumenrohrs zur Bereitung eines textilen Products; die Processe, denen nach dem Patente das Blatt unterworfen wird, stimmen mit den bei der Haufverarbeitung angewendeten überein. Dasselbe Blatt kann auch zur Papierfabrikation und zur Bereitung eines neuen Rauchtabaks verwerthet werden. Das Blumenrohr wird im August geerntet.

94206. Ungerer. „Bereitung von Papierbrei aus Holz."

Datirt 12. Feb. iar 1872.

Es wird hier ein Apparat beschrieben, welcher eine continuirliche Fabrikation von Papierbrei aus Holz bei Anwendung von kaustischem Natron und überhitztem Wasserdampf erzielt. In einer Operation wird das Aufschliessen des Holzes und das Waschen des Breies erreicht.

94207. Walker. „Verbesserungen an den Reinigungsapparaten für Gas."

Datirt 15. Februar 1372.

Das Patent enthält die Beschreibung einer Reihe rein mechanischer Abänderungen

94209. Young. „Gewinnung von Kohlenwasserstoffen."

Datirt 10. Februar 1872.

Englisches Patent No. 618, 1872. D. Ber. VI, p. 77.

94213. Boulouvard (Marseille). „Fabrikation von Natriumcarbonat mittelst Ammoniak."

Datirt 5. März 1872.

Man sättigt eine Ammoniaklösung, welche 9.25 bis 9,50% NH_3 enthält, vollständig mit Kochsalz und erhält so eine Flüssigkeit, die äquivalente Mengen Ammoniak und Kochsalz enthält. In die Lösung wird nun Kohlensäure bis zur Sättigung geleitet; es fällt Natriumbicarbonat nieder, welches man von der Flüssigkeit trennt und mit Wasser oder besser mit einer Lösung von Bicarbonat auswäscht. Man hat sodann nur das Salz zu glühen um es in Natriumcarbonat überzuführen. Die Flüssigkeit, woraus sich das Bicarbonat ausgeschieden, wird zuerst zum Kochen erhitzt, wobei

kohlensaures Ammoniak entweicht, und sodann mit Kalkmilch versetzt und der Destillation unterworfen. Das kohlensaure Ammoniak, sowie das freie Gas werden in gewöhnlicher Weise verdichtet. Die zu dem Verfahren nöthige Kohlensäure wird durch Einwirkung von Wasserdampf auf erhitzten Kalkstein erhalten. Das Patent beschreibt die Apparate zu den einzelnen Operationen.

94219. Clermont. „Vergolden von Aluminium."

Datirt 15. Februar 1872.

Das Metall wird zuerst mit Nickel überzogen und sodann auf gewöhnliche Weise vergoldet.

94226. Ginet und Caudrelier (Valence, Drôme). „Undurchdringlichmachen poröser Substanzen."

Datirt 2. März 1872.

Man wendet dazu eine Lösung von Paraffin in Kohlenwasserstoff an und trägt dieselbe bei ungefähr 50° auf.

94238. Tessié du Mokay. „Sauerstoffbereitung."

Datirt 16. Februar 1872.

Der Patentinhaber beschreibt neue Apparate zur industriellen Gewinnung von Sauerstoff aus der Luft; das Verfahren ist das schon früher beschriebene mittelst Natriummanganats und überhitzten Wasserdampfes. Das heutige Patent beschreibt die Vorrichtung zur Entfernung der Kohlensäure aus der Luft, die Schlangenröhren zum Trocknen, den Regulator des Wasserdampfes, die Retorte zum Ueberhitzen desselben, den Reactionsraum und endlich den Condensator.

94271. Touaillon. „Ledergerben."

Datirt 20. Februar 1872.

Die Specification giebt eine neue Composition, welche ermöglicht, in sehr kurzer Zeit (weniger als 6 Tage) Leder aller Art zu gerben. Die Vorbereitung der Häute ist dieselbe; als Gerbmittel wird ein Gemenge von

10 Theile Tabakswurzel,
60 - Catechu,
30 - Sumach angewendet.

94290. Faure und Kessler, Clermont-Ferrand (Dép. du Puy-de-Dôme). „Gewinnung krystallisirter Eisensalze".

Datirt 11. März 1872.

Die bei der Eisenvitriolbereitung erhaltenen Mutterlaugen, statt eingedampft zu werden, können nach Zusatz von einer neuen Menge Schwefelsäure und nach gelindem Erhitzen wieder zum Abbeitzen des Eisens (Bleche, Drähte, Gusseisen) benutzt werden. Die angesäuerten Mutterlaugen sollen nach den Patentinhabern viel leichter das Oxyd auflösen, als das Eisen angreifen. Die Flüssigkeit reichert sich so bedeutend an Eisen an, und giebt nach dem Erkalten Krystalle von Eisenvitriol.

94304. Rouillé (Paris). „Gasbereitung."

Datirt 24. Februar 1872.

Das Patent beschreibt zwei Verfahren. Nach dem ersten werden gespannte Kohlenwasserstoffdämpfe durch einen passenden Apparat geleitet, woselbst sie höher erhitzt und in gasförmige Producte verwandelt werden.

Nach dem zweiten Verfahren werden Steinkohle oder Bogheadkohle in Pulverform bei niedriger Temperatur destillirt (500—600°); das zuerst entweichende Gas wird wie gewöhnlich aufgefangen; später entwickeln sich Kohlenwasserstoffdämpfe, welche man überhitzt und so in ein sehr reiches Gas verwandelt.

94308. Basset (Paris). „Anwendungen der Magnesia und der Kieselsäure bei der Bereitung von Mineralsalzen."

Datirt 27. Februar 1872.

Die Verfahren, welche das Patent beschreibt, beruhen auf folgenden Reactionen: wenn man Magnesiumsulfat mit einem Chlormetall zur Rothgluth erhitzt, so entweicht Salzsäure, und der Rückstand besteht aus Magnesia und Metallsulfat. Andererseits giebt ein Gemenge von Metallsulfat, Kohle und Kieselsäure beim Erhitzen Schwefel und Metallsilicat. Der Patentinhaber behält sich die Anwendung der Kieselsäure und Magnesia vor zur Gewinnung der Salzsäure, der Sulfate, Alkalien, Metalloxyde, des Schwefels aus den Sulfaten etc.

94340. White. „Leder gerben."

Datirt 27. Februar 1872.

Die Häute werden zuerst mit einem Gemenge von Kalk, Soda und Salmiak oder kaustischem Ammoniak, sodann mit einer Mischung von Kali, Schwefel, Soda und Ammoniak behandelt und darauf gegerbt. Dazu wendet man 600 Grm. rohen Holzessig, 40 Liter Holzasche oder 900 Grm. Potasche in 5 Liter Wasser gelöst, 50 Kilogr. japanischer Erde (Catechu) und 180 Liter Wasser an; die Häute verweilen in diesem Gemenge 8—10 Tage und werden endlich nach Abschälen während 24 Stunden in eine mit Schwefelsäure versetzte Kochsalzlösung (1000 Grm. NaCl und 120 Grm. SO_4H_2) getaucht.

---

217. A. Henninger, aus Paris im Juni 1873.

Akademie, Sitzung vom 26. Mai.

Hr. Joulie legt eine Arbeit über die Superphosphate vor; er betrachtet dieselben als Gemenge von Calciumsulfat, freier Phosphorsäure, saurem, zweibasischem und unzersetztem dreibasischen Calciumphosphat. Der Verlust an löslicher Phosphorsäure, welchen die Superphosphate mit der Zeit erleiden, wird nach Hrn. Joulie durch die Bildung von zweibasischem Calciumphosphat bedingt; letzteres entsteht einestheils durch die Einwirkung der freien Phosphorsäure auf das dreibasische Phosphat, andererseits durch die Zersetzung des sauren Phosphats in Phosphorsäure und zweibasisches Phosphat. Das zweibasische Salz wird ebenfalls von den Pflanzen aufgenommen, und der Werth eines Superphosphats, aus der löslichen Phosphorsäure berechnet, ist daher viel zu gering. Hr. Joulie stützt sich zur Preisbestimmung auf die in Ammoniumcitrat lösliche Phosphorsäure.

Akademie, Sitzung vom 2. Juni.

Die Hrn. Js. Pierre und E. Puchot haben das Drehungsvermögen einer Reihe Derivate des Gährungsamylalkohols bestimmt. Bei eine Dichte der Schicht von 20 Centim. beobachteten sie an dem Soleil'schen Saccharimeter folgende Ablenkungen. (Das Zeichen + deutete eine Drehung in demselben Sinne wie bei Rohrzucker an):

	Dichte bei 0°	Siedepunkt.	Ablenkung.
Amylvalerianat	0.874	190°	+ 40
Amylbutyrat	0.8769	170°.3	+ 8.5
Butylvalerianat	0.8884	173°.4	+ 3
Propylvalerianat	0.8862	157°	+ 9
Aethylvalerianat	0.8860	135°.5	+ 12.5
Methylvalerianat	0.9005	117°.5	+ 8.5
Valeriansäure	0.947	178°	+ 5
Amylalkohol (wasserfrei)	0.8255	130°	— 8.5
Amylalkohol (6 p. l. Wasser enthaltend	—	—	— 11
Amylaldehyd	0.8209	92°.5	+ 6

Es ist zu bemerken, dass der wasserhaltige Amylalkohol ein stärkeres Drehungsvermögen besitzt als der wasserfreie.

Hr. E. Duvillier bestimmt den Gehalt des Chromgelbs an Bleisulfat, indem er die Chromsäure mit einer Mischung von Alkohol und verdünnter Salpetersäure reducirt und zur Trockne abdampft, mit Wasser wieder aufnimmt, das ungelöst bleibende Bleisulfat einfach auf einem Filter sammelt und wägt.

Hr. Duvillier hat ferner durch Versuche ermittelt, dass zur völligen Zersetzung des Bleichromats durch Salpetersäure, ungefähr zwei Theile der letzteren erforderlich sind; die Flüssigkeit enthält nach dem Erkalten nur 2 p. C. Bleioxyd in Lösung, da das gebildete Bleinitrat nur sehr wenig in Salpetersäure löslich ist.

Hr. H. Gal hat Jodallyl auf die Kaliumverbindung des Nitraethans einwirken lassen und dabei eine ölige Flüssigkeit erhalten, welche nicht weiter gereinigt werden konnte, da sie sich durch Destillation zersetzt. Er hält sie für $C_5 H_9 NO_2$, und erklärt ihre Bildung durch die Gleichung

$$C_2 H_4 KNO_2 + C_3 H_5 I = C_5 H_9 NO_2 + KI.$$

Durch Zink und Salzsäure reducirt, liefert das Oel eine flüchtige Base, die durch Kali in Freiheit gesetzt und mit Wasserdampf überdestillirt wird. Dieses Amin, $C_5 H_9, NH_2$ siedet bei 85° und löst sich in Wasser und in Alkohol; es bildet mit Säuren Salze und giebt ein in gelben Schuppen krystallisirendes Cloroplatinat $(C_5 H_9 NH_2, HCl)_2 + PtCl_4$.

Die Basis wirkt heftig auf Schwefelkohlenstoff ein, ohne jedoch eine krystallisirte Verbindung zu geben. Sie besitzt dieselbe Zusammensetzung wie das Piperidin, ist jedoch damit nicht identisch, sondern nur isomer.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 6. Juni.

Hr. J. Jöffre legt der Gesellschaft eine Arbeit über die Mineralöle von Buxière-la-Grue (Dep. de l'Allier) und von Corderre (Saône

et Loire) vor, welche daselbst durch Destillation bituminöser Schiefer gewonnen werden. Dieselben bilden, wie alle Oele dieser Art ein Gemenge von gesättigten Kohlenwasserstoffen $C_n H_{2n+2}$ und Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe $C_n H_{2n}$; sie sind frei von Benzol und Naphtalin.

Hr. Wurtz giebt die Resultate seiner weiteren Untersuchungen über den Aldol; ich habe darüber schon berichtet.

Hr. Franchimont theilt mit, dass er die früher angegebenen Versuche mit der Bibrombernsteinsäure in grösserem Massstabe wiederholt und zur Isolirung der Isobibrombernsteinsäure[1]) die ersten farblosen Waschwasser des Rohprodukts im luftverdünnten Raume verdunstet hat. Die hierbei zurückbleibende Krystallmasse hatte, obgleich die Zusammensetzung der Isobibrombernsteinsäure, nicht ihren Schmelzpunkt; auch die Behandlung mit siedendem Wasser lieferte eine andere Brommaleïnsäure (mit niedrigerem Schmelzpunkte), als die früher erhaltene. Es will ihm demnach scheinen, als sei diese Bibrombernsteinsäure von den beiden bis jetzt bekannten verschieden.

Er hat nun auch auf die Aether der jetzt erhaltenen Brommaleïnsäure und der aus monobromäpfelsaurem Natrium entstehenden Saure Natriumacetatäther einwirken lassen, dabei aber nur unkrystallisirbare Säuren erhalten, welche sich selbst nach wiederholtem Ueberführen in Salze und Aether immer als braunen Syrup zeigten und nicht zur weiteren Untersuchung einluden.

Hr. Franchimont theilt weiter mit, dass er bei der Darstellung von Benzylcyanid aus chlorobenzolhaltigem Benzylchlorid als Nebenprodukt drei krystallisirte Körper erhalten hat. Der eine schmilzt bei 213° und hat die empirische Zusammensetzung $C_{21} H_{16} O_3$, scheint demnach als ein Condensationsprodukt von 3 Molekülen Benzaldehyd unter Austritt von 1 Molekül Wasser betrachtet werden zu können. Der zweite schmilzt bei 220° und der dritte bei 92°.

Er setzt diese Untersuchungen fort und wird versuchen, diese Körper auf anderem Wege darzustellen und so zu ihrer Constitution zu gelangen.

---

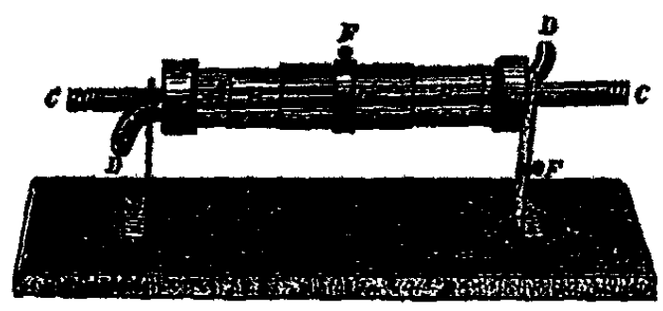
[1]) Auf deren Existenz er aus den mit siedendem Wasser erhaltenen Spaltungsprodukten geschlossen hatte.

218. R. Gerstl, aus London den 14. Juni.

Die in der vorwöchentlichen Sitzung der Chemischen Gesellschaft zum Vortrage gekommenen Mittheilungen waren:

„Ueber Calcium- und Strontium-Peroxyd", von Sir John Conroy. Beim Versetzen einer Strontiumsalzlösung mit einer wässrigen Lösung von Natriumperoxyd entsteht ein krystallinischer Niederschlag von Strontiumhyperoxydhydrat, das die Zusammensetzung $SrO_2 . 8H_2O$ hat. Dieses Hydrat, so wie zwei andere vom Untersucher bereitete, die bezüglich 10 und 12 Moleküle Wasser besitzen, verliert bei Erhitzen auf 100° alles Wasser und hinterlässt Strontiumperoxyd in Gestalt eines weissen Pulvers. Das Hydrat des Calciumperoxydes, $CaO_2 . 8H_2O$, bildet sich, wenn man zu einer mit etwas Salpetersäure angesäuerten Lösung von Natriumperoxyd Kalkwasser im Ueberschusse zusetzt. Es verliert, wie die entsprechende Strontiumverbindung alles Wasser bei 100° und lässt das wasserfreie Hyperoxyd als blass-lichtbraunes (*pale buff*) Pulver zurück. In trockenem Zustande ist das Hydrat, $CaO_2 . 8H_2O$, eine beständige Verbindung, aber in der Lösung, aus der es niedergeschlagen worden ist, zersetzt es sich in kurzer Zeit.

„Ueber einen verbesserten Ozon-Erzeuger", von T. Wills. Der Apparat ist eine Modification des Siemens'schen Inductions-Rohres. Dieses Instrument hat die Nachtheile, dass es sehr gebrechlich ist, und dass es bei länger andauerndem Gebrauche sich nach und nach erhitzt, welcher Umstand eine Verminderung in der Menge des Ozons zur Folge hat. Der verbesserte Apparat, der beiden Uebeln abhilft,



ist folgendermaassen construirt: *A* ist eine Glasröhre von etwa 1 Zoll Durchmesser und von durchgängig gleichem Kaliber; die beiden Enden derselben sind mit messingenen, auf der inneren Seite mit Schellack überzogenen Deckeln geschlossen. In das Innere der Röhre ist ein hohler Metallcylinder *B*, dessen Durchmesser nur um eine Kleinigkeit geringer als der der Röhre *A* ist und der auch etwas kürzer ist, eingefügt. Dieser Cylinder, der an der Aussenfläche mit Zinnfolie belegt ist (dieses Metall wird von Ozon am allerwenigsten angegriffen), communicirt mit Aussen mittelst der Röhren *C*, *C*. Das zu elektrisirende Gas tritt ein und aus durch die Röhren *D*, *D* und pas-

sirt den Raum zwischen Metallcylinder und Glasröhre; die Cylinderfläche bildet die eine der elektrisirten Flächen und ein Streifen Zinnfolie *G* auf der Aussenfläche der Röhre *A* bildet die andere. Die beiden Fixirschrauben *F* und *F'* dienen zum Verbinden des Ozonerzeugers mit einem Inductionscylinder. Um den Metallcylinder *B* kühl zu erhalten, leitet man eiskaltes Wasser durch eine, an die innere Seite des Cylinders sich anschmiegende Wurmröhre.

„Ueber das Verhalten von Natriumalkohol bei Behandlung mit Acetamid", von W. N. Hartley. Verfasser hoffte mittelst einer durch die Gleichung

$$C_2H_3O.H_2N + CH_3NaO = C_2H_2NaO_2 + CH_3.H_2N$$

darstellbaren Reaction Methylamin zu erhalten. Eine Lösung von Natrium in reinem Methyalkohol wurde mit einer methylalkoholischen Lösung von Acetamid in der dem Na entsprechenden Aequivalentmenge versetzt und das Gemisch — aus welchem etwas Ammoniakgas entwichen war — der fractionirten Destillation bis auf 200° unterworfen. Die alkalinischen Destillate wurden auf Platinsalze verarbeitet und diese analysirt; keines gab Zahlen, die denen des Methylamin-Platinsalzes nahe kamen.

Aehnliche Versuche, in welchen der Methylalkohol durch Aethyl- und dann durch Amylalkohol ersetzt war, gaben ebenfalls negative Resultate. Es wurde in allen Fällen mit reinen, möglichst wasserfreien Materialien und unter Ausschluss der atmosphärischen Luft gearbeitet.

Beim Eingiessen der gelinde erwärmten Lösung von Acetamid in Aethylalkohol in die Natrium-Aethylatlösung entsteht ein schöner, federig gruppirter krystallinischer Niederschlag, der aber nichts weiter ist als krystallisirtes Acetamid, überzogen mit Natriumaethylat. Man kann diese sonderbare Substanz bis auf 200° erhitzen, ohne dass selbe eine Veränderung erlitte.

„Ueber Monochlor-Jod", von J. B. Hannay. Die Verbindung wurde auf die übliche Weise dargestellt, — Einleiten von Chlorgas in Jod, bis dieses flüssig geworden, und Rectificiren der Flüssigkeit. Zweck der Untersuchung war, die vielen widersprechenden Behauptungen bezüglich der Eigenschaften dieser Substanz aufzuklären. Die Verbindung bleibt mehrere Tage lang flüssig, wenn frisch bereitet, wird aber nachher fest. Es schmilzt bei 24.7°, siedet bei 100.5°—101.5°, hat bei 0° eine Dichte von 3.263, und die Dichte seines Dampfes bei 120° ist 80.27, während die Theorie 81.2 verlangt. Verfasser hat das Verhalten einer grossen Zahl einfacher und zusammengesetzter Körper gegen das Monochlorid untersucht. Es wird von ihm ferner bemerkt, dass er nicht im Stande gewesen, Kämmer's Tetrachlorjod zu bereiten.

„Ueber Schwefel-Brom" von demselben. Durch Lösen von Schwe-

fel' in Brom, in den zur Bildung von SBr erforderlichen Mengen, entsteht unter bedeutender Wärmeentwicklung eine tief dunkelrothe Flüssigkeit. Sie besitzt eine Dichte von 2.63 und zersetzt sich beim Destilliren.

„Ueber ein neues Eisenphosphid, $Fe_3 P_2$", von Dr. R. Schenk. Des Verfassers allgemeine Darstellungsmethode besteht in dem Behandeln alkalischer Metall-Lösungen oder frisch gefällter Metalloxyde mit Phosphorwasserstoff. Eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul wird in ein Gefäss gegossen, in welchem mittelst Kalilauge und Phosphor Phosphorwasserstoff entwickelt wird. Der anfangs entstandene Niederschlag von Eisenoxydulhydrat wird nach einiger Zeit grau und endlich schwarz. Durch fortgesetztes Kochen mit Kalilauge wird der überschüssige Phosphor entfernt; der Niederschlag wird dann mit kräftiger Salzsäure gekocht, um Eisenoxyde und Eisensalze fortzuschaffen, und das zurückbleibende schwarze Pulver trocknet man nach vorhergegangenem Waschen in einem Strome von Kohlensäure. Zwei Analysen ergaben 71.74 Fe, 28,48. P und 72. Fe, 28. P; die Formel $Fe_3 P_2$ erfordert 72,17 Fe, 27. P. Die Eigenschaften dieses Phosphoreisens sind noch nicht näher untersucht. Es löst sich sehr langsam in kochender Salzsäure allein; schnell aber bei Zusatz von Salpetersäure. Es ist magnetisch und entzündet sich, wenn frisch bereitet an die Luft gebracht, schon unter 100°.

---

219. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

1215. J. W. Gray, London. (Für F. Rensz, Lüttich, Belg.) „Lithofdale Farbcomposition."

Datirt 28. April 1872.

Kali-Wasserglas des Handels wird auf 35° B. concentrirt und durch Zusatz der entsprechenden Substanzen zu einer durch die Formel $(KO)_3 SiO_3$ ausdrückbaren Composition reducirt. Das Zusatzmittel ist ein, je nach Bedarf, an Kali oder an Kieselsäure reicher Sand. Der Mischung wird Feldspathpulver beigemengt, das Ganze sodann mit Glycerin zusammengearbeitet und schliesslich mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt.

Ein aus dieser Composition bestehender Anstrich widersteht allen atmosphärischen Einflüssen. Dieselbe kann mit irgend einer Mineralfarbe zusammengerührt werden, — die Farbe bleibt suspendirt, sinkt nicht zu Boden.

1218. A. M. Clark, London. (Für J. Larmanjat, Paris.) „Härten von Ziegeln."

Datirt 22. April 1872.

Das Verfahren ist bestimmt, aus Cement oder hydraulischem Thone gefertigte Ziegel, die bekanntlich mehrere Monate lang nach ihrer Herstellung porös und wenig cohaerent verbleiben, schnellstens zu erhärten. Es besteht im Behandeln der Ziegeln mit Wasserdampf in einem geschlossenen Raume.

1229. C. G. Kleberg, London. (Für N. Tsherikowsky, Smela, Russl.) „Raffiniren von Zucker."

Datirt 24. April 1872.

Specieller Zweck des Verfahrens ist Abkürzung der zum Scheiden der Melasse von den soliden Zuckertheilen nöthigen Zeit.

Der Syrup wird in nach unten zu sich verengende Tröge, welche mittelst beweglicher, transversal gestellter Platten in mehreren Abtheilungen getheilt sind, gegossen. Wenn die auf diese Weise in Blöcke geformte Masse so weit fest geworden ist, dass sie gehandhabt werden kann, bringt man die keilförmigen Klumpen in Körbe, arrangirt sie da in einen Ring und setzt sie so der Action einer schnell rotirenden Centrifugalmaschine aus. Die von einem grossen Theile ihrer Flüssigkeiten befreiten Massen werden in eine wässerige oder weingeistige Lösung von wohl raffinirtem Zucker getaucht und hierauf wieder in vorher angegebener Weise in die Centrifugalmaschine gebracht, wo sie ihre Feuchtigkeit und mit selber auch noch rückständigen Syrup verlieren.

Die Tauch- und subsequente Trocken-Operation können, wenn erforderlich, wiederholt werden. Auch kann das Trocknen durch Anwendung von erhitzter Luft beschleunigt werden.

In diesem Verfahren unterbleibt, wie man sieht, das Formen des gereinigten Zuckers in die üblichen Zuckerhüte. Wünscht man den keilförmigen Blöcken eine bessere Gestalt zu geben, so sägt man selbe zu Stangen.

1236. J. K. Collett, Canton bei Cardiff, Engl. „Verpacken von Butter."

Datirt 25. April 1872.

Patentinhaber geht von dem Grundsatze aus, dass Butter hinlänglich sicher gegen Verderbniss geschützt sei, wenn man dieselbe vor Berührung mit der Atmosphäre wahrt. Er packt demzufolge die Butter in lange, prismenartige Kisten, deren drei oder mehr in Fässer eingesetzt werden, und füllt den Raum zwischen Kisten und Fass mit einer kräftigen Salzsoole.

Die Verwendung von Salzsoole für Zwecke der Präservirung grösserer Massen von Butter ist nicht neu, wohl aber der mechanische Theil der Verpackung.

1240. H. Gahn, Upsala, Schweden. „Schönheitsmittel."

Datirt 25. April 1872.

Ein wässeriger Auszug von Gewürznelken — bereitet durch Kochen von ½ bis 14 Unzen Nelken in einer Gallone Wassers, worin ½ bis 14 Unzen chemisch reinen Glycerins gelöst worden — wird mit ½ bis 7 Unzen Borsäure versetzt.

Die als Hautkosmetik, Mundwasser u. s. w. verwendbare Flüssigkeit heisst „Amykos."

1243. S. W. Rich, London. „Gewinnung von Sulfaten."

Datirt 25. April 1872.

Eisenhaltiger Thonschiefer wird geröstet und das geröstete Material der vereinigten Einwirkung von Schwefligsäuregas und Wasserdampf ausgesetzt. Das in dieser Operation entstehende schwefelsaure Eisenoxydul wird im Momente der Entstehung durch die Thonerde zerlegt, und es bildet sich schwefelsaure Thonerde und Eisenoxydul. Durch Auslaugen und nachheriges Verdampfen der Lauge kann das Sulfat abgeschieden werden.

1245. A. M. Clark, London. (Für A. A. Bastaert, Paris.) „Bleichen und Trocknen von Garnen, Geweben u. s. w."

Datirt 25. April 1872.

Das Bleichen wird bewerkstelligt durch einen Strom von Dampf und Bleichgasen, dem die Materialien in geeigneten Gefässen ausgesetzt werden.

Um selbe nachher rasch zu trocknen, lässt man ein Gemenge von überhitztem Wasserdampf und Luft auf sie einwirken. Gewebe u. s. w., die in dieser Weise getrocknet worden sind, sollen besonders fein und weich anzufühlen sein.

1248. J. Witty, Manchester. „Wasserdichtes Packmaterial."

Datirt 26. April 1872.

Zwei Stücke Papier, Leinen u. s. w. werden aufeinandergelegt, nachdem eines derselben auf der gegen das andere Stück gekehrten Seite mit einer wasserdichten Composition beschmiert worden ist und passiren nachher durch Walzen.

1257. W. R. Lake, London. (Für G. T. Lewis, Philadelphia, Penns., und N. A. Pratt, Charleston, Süd-Carol., Ver. St. „Gewinnung von löslichen Phosphaten."

Datirt 26. April 1872.

Das hier beschriebene Verfahren hat speciellen Bezug auf ein im Staate Süd-Carolina natürlich sich vorfindendes Phosphat. Das Mineral wird in fein gepulvertem Zustande mit Schwefelsäure behandelt, die Mischung wird mit Wasser verdünnt, für längere Zeit sorgfältig umgerührt und nachher in eine hydraulische Presse gebracht, durch welche die die Phosphorsäure enthaltende Lösung von den festen Theilen getrennt wird. Die letztern können als Düngmittel benutzt werden. Die Lösung wird auf ungefähr 82° erhitzt und mit gelöschtem Kalke, der vorher gleichfalls auf 82° erwärmt worden war, neutralisirt. Dieses Gemisch wird dann zum Kochen erhitzt und einige Zeit so erhalten, bis alles Kalkphosphat aus der Flüssigkeit niedergefallen ist. Der Niederschlag wird gesammelt, zu Kuchen gepresst und getrocknet. Er enthält 90 bis 95 pCt. phosphorsauren Kalk.

1263. T. D. Eagles, London. (Für B. Bergehausen, J. Phillips und L. Kiesling, Köln). „Heizmaterial und Heizvorrichtungen."

Datirt 27. April 1872.

Das mit dem Namen „Pyrolith" bezeichnete Heizmaterial besteht aus einem Gemenge von Holz- oder Steinkohlenpulver und einem in der Hitze Sauerstoff abgebenden Körper, wie Salpeter, Kaliumchlorat und dergl. Das Gemenge wird mittelst eines Bindestoffes, wie Gummi, Stärke oder Wasserglas zu Kuchen oder Ziegeln geformt, gepresst und bei Wärme getrocknet, bis das Krystallwasser der Salze fortgegangen ist.

Dieses Feuermaterial brennt ohne Rauch zu erzeugen und bedarf nach dem Anzünden keiner weitern Aufmerksamkeit. Es eignet sich somit besonders gut zum Heizen von Eisenbahnwaggons.

Die Specification detaillirt schliesslich verschiedene für die Consumtion obiger Ziegel geeignete Heizvorrichtungen.

1264. W. A. Lyttle, Hammersmith bei London. „Asphalt-Anstrich."

Datirt 27. April 1872.

Um Asphalt-Anstrich grössere Zähigkeit zu geben, wird dem geschmolzenen Materiale irgend ein faseriger Stoff, wie Abfälle aus Baumwollspinnereien u. s. w., beigemengt.

220. Titelübersicht der in den neuesten chemischen Journalen veröffentlichten Aufsätze (3.—17. Juni.)

I. Polytechnisches Journal von Dingler.

(Bd. 208, 3.)

Reichardt, E. Wie muss gutes Trinkwasser beschaffen sein?
Kielmeyer, A. Eine Verwendung des Thonerdenatrons in den Baumwolldruckereien.
Vogel, H. Ueber die Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze unter alkalischer Entwickelung.
v. Tunner, P. Zur directen Darstellung des Eisens aus den Erzen.
Bode, Frdr. Ueber die Bestimmung des Sauerstoffs in Bleikammergasen.
Stingl, Joh. Ueber den Graphit.
Bock. Neues Verfahren zur Stearinfabrikation.

II. Archiv für Pharmacie.

(Mai 1873.)

Müller, O. Darstellung von Mandelsäure.
Schulze, C. F. Die Bestandtheile der Cubeben, mit hauptsächlicher Berücksichtigung der Cubebensäure.
Schnauss, J. Ueber das Photographiren auf trockenen Collodionplatten.

III. Neues Repertorium für Pharmacie.

(Bd. 22. 5.)

Schober, J. B. Zur Werthprüfung der Knochenkohle.
Buchner, L. A. Ueber die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser.
Kraus, C. Studien über die Herbstfärbung der Blätter und über Bildungsweise der Pflanzensäuren.
Brigel, G. Untersuchungen über das Kirschwasser.

IV. Comptes rendus.

(1873. 19. 20.)

Wurtz, A. Nouvelles recherches sur l'aldol.
Deville, H. Sainte-Claire. Rapport sur un Mémoire de M.M. Troost et Hautefeuille, sur les transformations isomériques et allotropiques.
Des Cloiseaux. Rapport sur un Mémoire de M. Fouqué intitulé: Nouveaux procédés d'analyse médiate des roches, et leur application aux laves de la dernière éruption de Santorin.
Gélis, A. Action du soufre sur l'arsenic.
Lauth, Ch. Action du gaz chlorhydrique sur les ammoniaques composées.
Schützenberger, P. et Risler, Ch. Sur l'action de l'oxygène dissous dans l'eau sur les réducteurs.
Raoult, F. M. Action du gaz ammoniac sur le nitrate d'ammoniaques.
Bourgoin, E. Préparation et propriétés de l'acide oxymaléique.
Tommasi, D. Sur les dérivés acides de la naphtylamine.
Reboul, E. Sur les dérivés chlorures de propylène.

V. Archives neerlandaises.

(Tom. VII. Livrais. 4, 5.)

Franchimont, A. P. N. et Zincke, Th. Sur l'acide nonylique (probablement) normal.
Franchimont, A. P. N. Sur l'acide heptylique normal.

VI. Sitzungsberichte der K. Academie der Wissenschaften zu Wien.

(1872. Novemb. Decemb.)

Marawski. Ueber die Monochloritamalsäure.

VII. Bulletin de la Société chimique

XIX. No. 10 (Mai 20).

Roumier: Les Composés binitrés des homologues supérieurs de la benzine.
Lauth: Le noir d'aniline.
Favre: Réponse à M. Berthelot sur le calorimètre à mercure.
Durrwell: Teinture de la fibroine et la combinaison avec l'acide sulfurique.

No. 11 (Juni 5).

Bourgoin: L'acide oxymaléique.
Berthelot: Sur la réclamation de M. Thomsen.
Lauth: Action du gaz chlorhydrique sur les ammoniaques composées.
Champion et Pellet: Analyse des glycérines. Iid. Dosage de la nitroglycérine.
Atterberg: Faits pour servir à l'histoire du glucinium.

Nekrolog.

Franz Schulze.

Am 14. April, wenige Tage vor seinem grossen Fachgenossen Liebig, entschlief in Rostock der Professor der Chemie *Dr. phil. et med.* Franz Schulze in seinem 59. Lebensjahre. Nicht nur die dortige Hochschule verlor in ihm einen würdigen Vertreter der Wissenschaft und einen ihrer tüchtigsten Lehrer, der in einer nahezu ein Vierteljahrhundert langen Thätigkeit erfolgreich gewirkt hatte, auch das ganze engere Vaterland beklagte bei seinem Tode das Scheiden eines wahren Patrioten, eines echten Gelehrten, der seinen Beruf darin fand, sein Wissen nicht nur für Fachgenossen aufzusammeln, sondern es mehr und mehr zum Gemeingut zu machen und Allen von seinen Früchten mitzutheilen.

Franz Ferdinand Schulze, geboren am 17. Jan. 1815 zu Naumburg a. d. Saale, war der zweite Sohn eines geachteten Handwerkers. Schon im zehnten Lebensjahre schickte ihn sein Vater nach Duisburg a. Rhein zu seinem kinderlosen Oheim, welcher an dem dortigen Gymnasium die Rectorstelle inne hatte. Dieser, gleich tüchtig als Philologe wie als practischer Paedagoge, leitete fortan die gesammte Erziehung und wissenschaftliche Ausbildung des Neffen, der ihm auch bei einer Berufung nach Meissen folgte. Die letzten Schuljahre jedoch und das Abiturientenexamen absolvirte Franz Schulze in seiner Vaterstadt Naumburg.

Dem Wunsche seines Pflegevaters gemäss wandte er sich anfangs der Theologie zu und begab sich 1832 zum Beginn der Studien nach

Leipzig. Bald jedoch wies ihn seine Neigung sowie der edelste Drang nach Erkenntniss unwiderstehlich auf die organische Natur und fesselte ihn mehr und mehr an die philosophische und naturwissenschaftliche Forschung. Nachdem er drei Semester hindurch diesen Studien mit Begeisterung obgelegen, begab er sich nach Berlin, wo er zunächst unter der Leitung des berühmten Zoologen Lichtenstein sich eifrig und so erfolgreich mit Zoologie beschäftigte, dass er schon im nächsten Jahre eine Arbeit über die von der Berliner Academie der Wissenschaften gestellte Preisfrage „*De planariarum vivendi rationes et structura penitiore*" als Concurrenzschrift einliefern konnte, welche von der Academie mit dem vollen Preise gekrönt und später als seine Doctordissertation gedruckt wurde.

Nach einiger Zeit jedoch zwangen ihn äussere Verhältnisse, das Studium der Zoologie aufzugeben, und da grade die Stelle eines Assistenten am chemischen Laboratorium der Berliner Universität vacant wurde, bewarb er sich um dieselbe und wurde von dem Director des Laboratoriums, dem Professor E. Mitscherlich, seinen Mitbewerbern vorgezogen. Unter der persönlichen Leitung eines so bedeutenden Chemikers wandte er sich nunmehr mit aller Energie der Chemie zu und gab sich bald ausschliesslich derselben hin, freilich ohne je dass Interesse für die biologischen Wissenschaften ganz zu verlieren. Nicht nur seine zahlreichen pflanzen und thierphysiologischen Untersuchungen, vor allem die in Pogg. Ann. publicirten fundamental wichtigen Experimente über *generatio aequivoca* legen ein Zeugniss für jene Vorliebe ab, sondern auch die ganze Richtung seiner Arbeiten bis in sein späteres Lebensalter war unverrückt dieser Seite der Wissenschaft zugewandt.

Im Jahre 1837 wurde er zum Lehrer für Chemie und Physik an der neu gegründeten staats- und landwirthschaftlichen Academie zu Eldena bei Greifswald ernannt. Hier wies ihn seine innere Neigung sowohl als die Anforderungen seiner neuen Stellung vorzugsweise auf die Agriculturchemie hin, die er mehr und mehr zu seinem Specialstudium erhob.

Zugleich habilitirte er sich als Privatdocent an der nahen Universität Greifswald und wurde bald darauf zum ausserordentlichen Professor daselbst ernannt. Zwei Jahre nach seinem Eintreffen in Eldena verheirathete er sich mit Charlotte Sydow, Tochter des Rentier Sydow in Charlottenburg bei Berlin.

Während der Zeit seiner Wirksamkeit als academischer Lehrer in Eldena und Greifswald hat er nicht nur auf einen verhältnissmässig grossen Zuhörerkreis durch seine geistvollen und fesselnden Vorträge in hohem Maasse unterrichtend und bildend gewirkt, nicht nur eine ganze Reihe tüchtiger specieller Schüler mit aufopfernder persönlicher Hingabe herangezogen und ausgebildet, sondern auch auf weitere Kreise

einen bedeutenden anregenden Einfluss ausgeübt. Ausser einer grösseren Zahl specieller chemischer und pflanzenphysiologischer Aufsätze entstand in dieser Zeit der erste Band seines noch jetzt an den meisten landwirthschaftlichen Lehranstalten benutzten „Lehrbuches der Chemie für Landwirthe", die unorganische Chemie enthaltend, welcher im Jahre 1846 zu Leipzig erschien und im Jahre 1866 eine zweite Auflage erlebte.

Zu Ostern 1850 folgte er einem Rufe als ordentlicher Professor der Chemie, Physik und Pharmacie an die Universität Rostock, wo er während der letzten 23 Jahre seines Lebens eine reiche und fruchtbare Thätigkeit entfaltete. Auch hier ward ihm Gelegenheit, sich um die Entwickelung der Agriculturchemie durch eine grosse Anzahl gewissenhafter und mühsamer Untersuchungen bleibende Verdienste zu erwerben. Seine in Eldena begonnenen Aschen- und Bodenanalysen setzte er mit unvermindertem Eifer fort, wandte aber ausserdem seine Aufmerksamkeit dauernd der Ausbildung und Vereinfachung der dazu nöthigen analytischen Methoden zu. Vorzugsweise waren es die bei jenen Untersuchungen nur in geringer Menge und schwierig nachweisbarer Form vorkommenden Bestandtheile, für deren Auffindung und Bestimmung er mit Erfolg neue Wege suchte, wie u. a. seine Methoden der Salpetersäurebestimmung, der Trennung der Phosporsäure von Eisen und Tonerde, der gasvolumetrischen Analyse u. s. f. beweisen.

Seine allgemeinen Erfahrungen auf diesem Gebiete legte er in grösseren Abhandlungen nieder, von denen hier nur eine „Untersuchung von Ackererden auf ihre wichtigsten physikalischen Eigenschaften und Bestandtheile" erwähnt werden mag.

Auch sein Lehrbuch der Chemie für Landwirthe setzte er fort und bewerkstelligte in den Jahren 1853 bis 60 die Herausgabe des zweiten Bandes, welcher die organische Chemie behandelt.

Eben so fruchtbar wie sein Wirken als Forscher war seine Thätigkeit als Lehrer. Seinen Vorlesungen lag er mit unermüdlichem Eifer ob und interessirte sich auf das Lebhafteste für die Ausbildung seiner Zuhörer. Einen grossen Theil seiner Zeit widmete er dem Verkehr mit seinen Schülern im Laboratorium und wirkte in hohem Maasse anregend und belebend auf deren Studium. Durch den Reichthum seiner Erfahrung auf den verschiedensten Gebieten, durch die Kenntniss so vieler meist unbeachteter Einzelheiten, die dem angehenden Forscher nur zu leicht entgehen, endlich durch seine geniale Art sich in vielen Fällen von den herkömmlichen Anschauungen frei zu machen, wusste er seine Schüler stets zu fesseln und ihren Gesichtskreis dauernd zu erweitern.

Aber weit über die engen Grenzen des academischen Lebens hinaus erstreckte sich seine Thätigkeit, überall, wo er eingreifen konnte,

belebend und fördernd, überall andere zur Begeisterung für alles Grosse und Schöne mit fortreisend. Mit seltener Uneigennützigkeit stellte er seine reichen Gaben und sein vielseitiges Wissen in den Dienst communaler Interessen, und besonders seiner thatkräftigen und hingebenden Förderung der Agriculturchemie verdankt die Landwirthschaft in Mecklenburg den Aufschwung, welchen sie dort im Laufe der letzten zwanzig Jahre genommen hat. Mit warmer Hingabe wirkte er für den, landwirthschaftlichen Interessen gewidmeten „patriotischen Verein", besonders als ihm durch sein mehrjähriges Directoriat in demselben ein vermehrter Einfluss zu Theil ward. War es schon vorher hauptsächlich sein Verdienst gewesen, die Blicke der practischen Landwirthe auf die Wissenschaft hinzulenken, so konnte er sie jetzt freier und ungehinderter der reichen Früchte theilhaftig machen, welche diese Wissenschaft ihnen bot. Ebenso war er unermüdlich thätig für die Entwickelung der Gewerbeschule zu Rostock, an welchem Institute er bis an sein Ende fortlaufende Vorträge hielt; er rief den jetzt blühenden Gartenbauverein daselbst ins Leben, gründete eine Controllstation für agriculturchemische Untersuchungen und war überall voran, wo es galt, für edle Zwecke oder für das allgemeine Beste zu wirken.

Von der dankbaren Anerkennung, welche diese seine Thätigkeit gefunden hat, zeugt nicht nur der Umstand, dass er von seinen Collegen zweimal zum Rector erwählt, von der medicinischen Facultät zu Rostock zum Doctor *medicinae honoris causa* promovirt, von verschiedenen Vereinen zum Director erkoren wurde und viele ähnliche Auszeichnungen, sondern weit mehr die wahrhaft herzliche Theilnahme, welche seine letzte schwere Krankheit und die tiefe Trauer, welche sein Tod in den weitesten Kreisen hervorrief. Und dass man auch auswärts nicht minder seine wissenschaftliche und practische, sowie seine Charaktertüchtigkeit wohl zu schätzen wusste, zeigte sich oft genug, indem er häufig als Schiedsrichter, Preisrichter, oder Sachverständiger von ferne her angerufen oder eingeladen wurde. Besondere Freude machte ihm noch in den letzten Jahren die Uebertragung des Preisrichteramts auf der grossen internationalen Gartenbauausstellung zu Hamburg im Jahre 1869 und seine Zuziehung zur Ausarbeitung der deutschen Reichspharmacopoe durch das Reichskanzleramt.

Nachdem ihm schon im Jahre 1851 die erste Gattin mit Hinterlassung von zwei Söhnen und einer Tochter gestorben war, heirathete er im October 1852 Mathilde von Langermann, Tochter des Gutsbesitzers Major a. D. v. Langermann, welche ihm noch drei Töchter schenkte. Von seinen Söhnen sah er noch im letzten Jahre seines Lebens, am 24. Jan. 1873, den zweiten, Alexander, Candidaten der Medicin, nach sechsmonatlichem schweren Leiden im 25. Jahre ins Grab sinken, um demselben nach kaum drei Monaten, schon länger

leidend und durch diesen Trauerfall noch mehr erschüttert, in die Ewigkeit zu folgen. Zu einer katarrhalischen Lungenentzündung, welche ihn im Januar befiel, gesellte sich ein täglich wiederkehrendes Fieber, das endlich am 14. April den Tod herbeiführte. Von den fünf Kindern des Verstorbenen war es nur den drei jüngsten Töchtern vergönnt, der treuen Gattin in der Pflege des geliebten Kranken während der letzten Leidenstage beizustehen, da der Sohn, Prof. Dr. Franz Eckhard Schulze, welcher eine Reihe von Jahren, von 1865—1872, mit dem Vater in schöner inniger Gemeinschaft als sein College zu wirken das Glück hatte, im Anfang März dieses Jahres sein neues Amt als Professor der Zoologie in Graz hatte antreten müssen.

Der Verstorbene war einer der tüchtigsten und fleissigsten deutschen Chemiker, wenn er auch durch seine Selbstlosigkeit und Bescheidenheit seine eigne Person nie in den Vordergrund drängte und nie in äussern Erfolgen, sondern nur in wirklicher Förderung der Wissenschaft seine Befriedigung suchte. Seine peinliche Gewissenhaftigkeit liess ihn häufig vollkommen abgeschlossene Arbeiten jahrelang unveröffentlicht zurücklegen, bis ihm endlich Andere dann in der Publikation zuvorkamen; stets gönnte er ihnen ohne jeglichen Neid die Priorität jener Arbeiten, nur erfreut über die Bereicherung der Wissenschaft selbst. Seinen Schülern war er der wohlwollendste und uneigennützigste Lehrer, der mit grosser Rücksicht jeden nach seiner individuellen Begabung auszubilden wusste, und der nie durch die Undankbarkeit Einzelner in seinem Eifer für die Uebrigen erkaltete. Allen, die den Dahingeschiedenen kannten und ihm nahe standen, wird sein reicher, lebendiger Geist, sein grosser und edler Charakter, sein gutes, liebevolles und kindliches Gemüth unauslöschlich im Gedächtniss bleiben. Aber auch wer ihm nur flüchtig nahe trat, wird ihn durch die gewinnende Liebenswürdigkeit und das unbedingte Wohlwollen, welches er selbst jedem Fremden entgegentrug, sofort als wahren Menschenfreund achten und schätzen gelernt haben.

Nächste Sitzung: Montag, 23. Juni.

Sitzung vom 23. Juni 1873.

Präsident: Hr. Rammelsberg.

Der Präsident theilt auf Wunsch der Geschäftsführer der 46. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte die folgende Einladung mit.

„Nach Beschluss der in Leipzig abgehaltenen 45. Versammlung „deutscher Naturforscher und Aerzte findet **die diesjährige Ver„sammlung in Wiesbaden und zwar vom 18. bis 24. September „statt.**

„Die unterzeichneten Geschäftsführer erlauben sich die Vertreter „und Freunde der Naturwissenschaften und Medizin zu recht zahl„reicher Betheiligung freundlichst einzuladen.

„Die Versendung der Programme findet im Juli statt.

Wiesbaden, im Juni 1873.

Dr. R. Fresenius. Dr. Haas sen."

Derselbe begrüsst als Gast den der Sitzung beiwohnenden Hrn. Carrington Bolton aus New-York.

Nach dem Vortrage der unten abgedruckten Mittheilungen zeigt Hr. Scheibler eine auf der Glashütte von Hrn. Hasenclever in Stolberg erzeugte Probe von mattirtem Glase vor: indem er kurz den Process erläutert, durch welchen mittelst eines Injectors ein Sandstrom auf Glasgegenstände geschleudert und so eine matte Oberfläche erzeugt wird, während eine durch aufgeklebtes Papier hergestellte Zeichnung unangegriffen und durchsichtig bleibt. Als wünschenswerth stellt derselbe den Ersatz des Papiers durch ein passenderes Material zur Herstellung der Zeichnung hin. Der Präsident fügt weitere Erläuterungen dieser amerikanischen Erfindung bei, indem er u. A. darauf hinweist, dass selbst Corund durch projicirten Sand geschliffen werden könne, und dass bei heftigen Stürmen die Durchbohrung von Fensterscheiben mittelst scharfer Sandkörner wiederholt beobachtet worden sei.

Gewählt werden:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

Friedr. Jenssen, Chemiker, Kesselstrasse 10,
M. Seligsohn, Dr. med., Jerusalemerstrasse 17;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Karl Müller, Chemiker in Kalk bei Deutz,
Dr. Seyberth, } Assistenten am chemischen
Eugène Demole, } Laboratorium in Kiel,
Dr. Ulrich Kreusler, landwirthschaftliche Station Poppelsdorf bei Bonn,
Dr. H. Eisfeld, Director der Zuckerfabrik in Schladen, Provinz Hannover.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

1) Geschichte des chemischen Laboratoriums zu Wiesbaden von R. Fresenius (2 Exemplare, vom Verf.).
2) Ueber die Fortschritte der Chemie in den letzten Decennien, Rede zur Feier des 25jährigen Bestehens des chemischen Laborat. zu Wiesbaden von C. Neubauer. (Von Prof. Fresenius.).
3) L. Zerda: Tabelle über die Kohlen von Bogota (*Analysis industrial de diez y seis classes de los contornos de la sabana de Bogotà*); ein Blatt von der *Sociedad de Naturalistos Colombianos.*
4) Shenfer: *Progress of the Anthracite-coal-tracts of Pensylvania;* ein Blatt vom Verf.

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

1) *Archives neerlandaises. Tom. VII,* 4. u. 5.
2) Deutsche Industriezeitung. 1873. No. 24.
3) Landwirthschaftliche Jahrbücher. II. 2.
4) Sitzungsberichte der K. Academie der Wissenschaften zu Wien. 1872. Novbr. u. Decbr.
5) Chemisches Centralblatt. 1873. No. 19, 20.
6) *Revue hebdomadaire.* 1873. No. 22.
7) Bericht des Offenbacher Vereins für Naturkunde. 1—6 und 9, 10 und Denkschrift.
8) Verhandlungen der phys. med. Societät zu Erlangen. 1, 2, 3.
9) Annalen der Landwirthschaft. 1873. No. 46, 47.
10) *Revue scientifique.* 1873. No. 50, 51.
11) *American Chemist.* 1873. Mai.
12) Annalen der Chemie u. Pharm. 167. 2 u. 3.
13) *Journal of the Chemical Society. June* 1873.
14) *Moniteur scientifique. Juin* 1873.
15) *Archives des sciences phys. et nat. (Genève). Juin* 1873.

Durch Kauf:

1) Dingler's polytechnisches Journal. 208. 4.
2) *Comptes rendus.* 1873. 21.

Mittheilungen.

221. Robert Otto: Ueber einen neuen Fund von Struvit.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 28. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Bei dem Abbruche eines in hiesiger Stadt an der alten Knochenhauerstrasse gelegenen Hauses fand sich eine etwa sieben Fuss tief unter dem Niveau des Strassenpflasters befindliche und mehrere Fuss mächtige Schicht von verwesten Excrementen mit einer Menge von Krystallen durchsetzt. Diese Krystalle, von welchen ich mir einige, theils isolirt, theils noch in der verwesten Masse befindlich, der chemischen Gesellschaft vorzulegen erlaube, bestehen nach ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften zu urtheilen, aus dem seltenen Minerale, welches zuerst nach dem grossen Brande in Hamburg bei dem Umbau der Nicolai Kirche in einer Moorerdeschicht aufgefunden und von dem Apotheker Ulex Struvit genannt worden ist. Weitere Mittheilungen über den interessanten Fund, so wie über die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Krystalle behalte ich mir vor.

Braunschweig, im Juni 1873.

---

222. C. Rammelsberg: Ueber die chemische Zusammensetzung des Vesuvians.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Aeltere Untersuchungen schienen zu beweisen, dass Granat und Vesuvian gleich zusammengesetzt seien, und die Versuche von Magnus (1831) führten im Ganzen zu demselben Resultat: Die späteren Analysen des Verf. (1855), gleich denen von Hermann und von Scheerer, ergaben jedoch merkliche Verschiedenheiten, so dass die Vesuvianformel $R^{18} R^{4} Si^{15} O^{60}$ geschrieben wurde. Indessen blieb dieser Ausdruck unsicher, insofern die Analysen die Atomverhältnisse

$$R : Si = 1 : 3 - 3.8, \; R : R = 1 : 3 - 5$$

zeigen.

Magnus hatte gefunden, dass der Vesuvian vom Wilui 0.7 pCt. beim Glühen verliert; der Verf. zeigte, dass bei allen übrigen Vesuvianen dieser Verlust 2—3 pCt. beträgt, und in Wasser besteht, was Magnus später bestätigte.

Zu erneuten Versuchen dienten der gelbe und der braune Vesuvian von Mongoni, die Vesuviane von Ala, Zermatt, Haslau und vom Wilui. Dabei ergab sich, dass die eisenarmen nur Fe, die eisenreichen zugleich etwas Fe enthalten.

Das Endresultat dieser Versuche ist folgendes:

In allen Vesuvianen ist $\dot{R}:Si = 1:3.5$, wie schon Scheerer angenommen hatte.

In allen, Wilui ausgenommen, ist $\dot{R}:\dot{R} = 1:4$, und $(\dot{H}, \dot{K}):\dot{R} = 1:2.66$. Im Vesuvian von Wilui hingegen ist $\dot{R}:\dot{R} = 1:4.5$ und $(\dot{H}, \dot{K}):\dot{R} = 1:9$.

Demnach erhält die Mehrzahl den Ausdruck

$$\dot{H}^3 \dot{R}^6 \dot{R}^2 Si^7$$

und der Vesuvian von Wilui

$$\dot{H} \dot{R}^9 \dot{R}^2 Si^7.$$

Die Vesuviane sind demnach nicht Halb- oder Singulosilikate, sondern können als Halb- und Drittelsilikate betrachtet werden.

---

223. H. Roemer: Ueber einige Derivate des normalen Propylalkohols.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CLXVIII.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Biedermann.)

Von den Derivaten des normalen Propylalkohols waren bisher nur wenige bekannt, wohl hauptsächlich aus dem Grunde, weil das erforderliche Material schwer zu beschaffen war. Seit der normale Propylalkohol verhältnissmässig leicht im Handel zu haben ist, haben verschiedene Chemiker sich mit der Darstellung von Derivaten desselben beschäftigt. So hat kürzlich Cahours[1]) eine ganze Reihe von Metallverbindungen beschrieben.

Halogenverbindungen und Aether haben hauptsächlich Pierre und Puchot[2]), Linnemann[3]), Chancel[4]) dargestellt.

Ich habe es unternommen, in anderer Richtung einige Lücken in der Geschichte des normalen Propylalkohols auszufüllen.

Zunächst habe ich das Mercaptan C_3H_7SH dargestellt, indem ich Propylbromid, welches auf bekannte Weise erhalten war, mit alkoholischer Lösung von Kaliumsulfhydrat zusammenbrachte. Schon in der Kälte scheidet sich Bromkalium aus; digerirt man einige Zeit, bis die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit die Brom-Reaction nicht mehr zeigt und destillirt ab, so fällt aus dem Destillat auf Zusatz von Wasser das Propylmercaptan. Dasselbe ist eine bewegliche wasserhelle Flüssigkeit von dem den Mercaptanen eigenen

---

[1]) Comptes rend.
[2]) Ann. chim. phys. XXII, 284.
[3]) Ann. Chem. u Pharm. CLXI, 1.
[4]) Comp. rend LXVIII, 659. 726.

Geruch, welche bei 67—68° siedet und im Wasser nicht ganz unlöslich ist. Die Analyse gab folgendes:

	Versuch.	Theorie.
C	47.27 pCt	47.37
H	10.59 -	10.53

Setzt man zu dem Mercaptan frisch gefälltes Quecksilberoxyd, so bildet sich ein **Mercaptid** $(C_3H_7S)_2Hg$, welches in weissen glänzenden Blättchen krystallisirt, genau wie das Methylmercaptid, Es schmilzt bei 68°. Die Analyse ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
Hg	57.14 pCt.	57.10

Löset man Kaliumhydrat in Propylalkohol und setzt Schwefelkohlenstoff hinzu, so scheidet sich sofort eine syrupdicke, gelbliche Masse aus, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol seidenglänzende Nadeln liefert. Die bei 100° getrockneten Krystalle gaben bei der Kalibestimmung 22.68 pCt. K.

Sie sind das **Propylxanthogensaure Kali**, dessen Formel 22.41 pCt. K verlangt.

Verdünnte Schwefelsäure scheidet aus der Lösung des Salzes die Propylxanthogensäure in Form von Oeltropfen ab, die sich aber bald zersetzen.

Es war ferner meine Absicht, die Amine, vor allem das noch nicht bekannte Tripropylamin und die bisher ebenso wenig dargestellte Ammoniumbase zu untersuchen [1]). Ich wollte zunächst den Cyansäure-Aether darstellen. Indess weder das Propylbromid noch das Jodid setzte, sich glatt mit Silbercyanat um. Es war zwar der heftige Geruch des Cyansäureaethers zu bemerken, ich vermochte aber nicht letzteren zu isoliren. Nach diesem vergeblichen Versuch den Cyansäureäther zu gewinnen, wurde ein Gemisch von Kaliumcyanat und propylschwefelsaurem Kali der trocknen Destillation unterworfen. Es entwickelte sich zunächst Propylen. Das Destillat erstarrte im Retortenhals und Kühler zu einer gelblich, fettigen Masse, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol analysirt wurde. Die aus Präparaten verschiedener Darstellungen erhaltenen Zahlen zeigen, dass nicht der Propylcyanursäureäther, sondern ein **Tripropylbiuret**

$$CO\,N_2\,(C^3H^7)_3\,CO\,NH_2$$

entstanden war.

	Theorie.	Versuch.	
C	57.6 pCt.	57.5	57.62
H	10.0 -	10.90	10.95.

[1]) Das Monamin ist von **Linnemann** Ann. Chem. et Pharm. CLXI, Heft 1 beschrieben.

Ebenfalls hat es **C. Schmitt**, Zeitschrift Chem. 1870. 576. dargestellt.

Um zu den Aminen zu gelangen, wurde alkoholisches Ammoniak mit Jodpropyl bei 100° digerirt. Die entstandenen Amine wurden durch Natronlauge in Freiheit gesetzt, wobei sie sich als eine obenauf schwimmende Oelschicht abscheiden. Sie wurden von neuem mit Jodpropyl gemischt, wodurch unter bedeutender Erwärmung die Bildung des Tetrapropylammoniumjodids aus dem vorhandenen Tripropylamin freiwillig erfolgte. Nach längerer Digestion im Wasserbade und darauf folgendem Erkalten hatte sich in den Röhren eine Krystallmasse gebildet. Dieselbe wurde in Wasser gelöst und ein Theil abdestillirt, um das überschüssige Jodpropyl und etwaige freie Amine zu entfernen. Der andere Theil gab mit Natronlauge versetzt das Tetrapropylammoniumjodid $(C_3H_7)_4N$ als feste Krystallmasse an der Oberfläche schwimmend. Aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, bildet es schöne Prismen von weisser Farbe.

Eine Jodbestimmung bewies die Reinheit der Verbindung.

	Theorie.	Versuch.
J	40.57 pCt.	40.66.

Das Jod wurde hierauf durch Silberchlorid entfernt und Platinchlorid zugesetzt. Es entstand ein aus wohlausgebildeten rothen Krystallen bestehender Niederschlag, im Wasser, Alkohol und selbst in Aether löslich. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether gereinigt gab die Verbindung folgende Zahl:

Versuch.	Theorie.
25.11 pCt.	25.23 pCt.

was der Formel $[(C_3H_7)_4NCl]_2PtCl_4$ entspricht.

Mit feuchtem Silberoxyd wurde aus dem Jodid die Base

$$(C_3H_7)_4NOH.$$

Das Tetrapropylammoniumoxydhydrat in Freiheit gesetzt, die sich, wie zu erwarten war, ganz wie Kaliumhydrat verhält. Sie bildet eine zerfliessliche Masse, die begierig Kohlensäure aus der Luft anzieht, Metalllösungen fällt. Sie kann ohne Zersetzung auf dem Wasserbad zum Trocknen verdampft werden, bei höherer Temperatur zerfällt sie in Propylen, Tripropylamin und Wasser. Das Tripropylamin wurde in der Weise fixirt, dass seine Dämpfe in Salzsäure aufgefangen wurden. Das salzsaure Salz in die Platinverbindung übergeführt gab bei der Analyse die erwartete Zahl, der Formel $[(C_3H_7)_3NHCl]_2PtCl_4$ entsprechend.

	Versuch.	Theorie.
Pt	28.15 pCt.	28.26.

Das Salz krystallisirt in prächtigen Blättchen von ziegelrother Farbe, in Wasser weniger als in Alkohol und Aether löslich. Ich bin damit beschäftigt, zunächst das freie Tripropylamin, das Propylsenföl, die Kohlensäurederivate, sowie substituirte Aniline darzustellen, worüber ich bald berichten zu können hoffe.

224. C. Böttinger: Ueber Brenztraubensäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 15. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In Gemeinschaft mit Fittig habe ich nachgewiesen, dass bei der Ueberführung der Brenztraubensäure in Uvitinsäure, das intermediäre Produkt, die Hydrovinsäure, Träger der Umwandlung ist. Seit meiner Hierherkunft habe ich mir grosse Mengen reiner Brenztraubensäure, (Siedepunkt 165°) dargestellt, um die Verwandlung des bas. hydrovinsauren Baryts beim Kochen mit $Ba(OH)^2$ nochmals in's Detail zu verfolgen, namentlich die hierbei restirende syrupförmige Säure, von Finkh Uvitonsäure genannt, einer Untersuchung zu unterwerfen. Indem ich den bereits bekannten Theil des Prozesses hier übergehe, befasse ich mich nur mit der sogenannten Uvitensäure.

Nach der Ausfällung des Ba aus der ziemlich verdünnten heissen Lösung des Gemenges von uvitin- und uvitonsauren Baryum und Abfiltriren der beim Erkalten sich ausscheidenden Uvitinsäure, wurde die Lösung der beiden Säuren auf ein kleines Volum verdunstet, die sich hierbei noch ausscheidende Uvitinsäure durch Filtration getrennt, dann mit Aether geschüttelt und die ätherische Lösung verdunstet. Es schieden sich hierbei beträchtliche Mengen von Uvitinsäure aus einer zurückbleibenden, stark sauren Flüssigkeit aus. Die Uvitinsäure wurde durch Filtration getrennt, die flüssige Säure dagegen auf dem Wasserbade nach dem Verdünnen mit etwas Wasser verdunstet. Es schied sich abermals eine beträchtliche Menge Uvitinsäure aus, und es hinterblieb ein stark saurer Syrup. Dies Verfahren wurde nun einige Male wiederholt, bis selbst nach 2tägigem Stehen auf dem Wasserbade keine feste Ausscheidung aus dem Syrup bemerkbar war. Ich verdünnte denselben nunmehr mit Wasser und neutralisirte mit $CaCO_3$. Das Kalksalz ist im Wasser sehr leicht löslich und kann die Lösung nur mit Alkohol entzogen werden. Es wurde zuerst im Exsiccator dann bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet und analysirt.

1.0085 Grm. Salz lieferten 0.11504 $CaCO_3$ entspr. 11.4 pCt. Ca.
0.5070 - - - 0.0612 - 12.0 - -

Finkh's Uvitonsäure, zweibasich gedacht, verlangt 14.81 pCt. Ca, Hydrovinsäure dagegen 17.7 pCt. Wie schon aus dem Vergleich dieser Zahlen hervorgeht, findet man, dass man es hier nicht mit reiner Substanz zu thun hat, denn meine Ca-Bestimmungen wurden selbst mit einerlei Material und Aufwendung aller Vorsichtsmassregeln ausgeführt. Aus diesem Grunde unterliess ich es auch eine Verbrennung auszuführen, sondern löste das Ca-Salz wieder in Wasser und fällte mittelst H_2SO_4 und Alkohol den Kalk aus. Die wässrige Lösung der Säure, in welcher sich etwas überschüssige H_2SO_4 befand, wurde nun am Kühler gekocht, das Destillat reagirte

sauer, und aus der rückständigen Flüssigkeit schied sich eine braune Masse aus. Dieselbe wurde auf einem Filter gesammelt, sie war löslich in NH_3 und aus dieser Lösung durch HCl fällbar. Da ich Uvitinsäure vermuthete, sublimirte ich die Masse und erhielt in der That die bekannten Benzoesäure ähnlichen Krystalle. Durch Lösen des Sublimats in kochendem Wasser, dem einige Tropfen Alkohol zugefügt waren und Erkaltenlassen, erhielt ich die Säure in kleinen sternförmig gruppirten Nadeln. Eine Schmelzpunktsbestimmung ergab mit Sicherheit die Anwesenheit von Uvitinsäure.

Die rückständige Flüssigkeit wurde mit $CaCO_3$ neutralisirt, sie ergab eine mächtige Ausscheidung von oxalsaurem Kalk. Die Oxalsäure wurde nachgewiesen durch Lösen des Salzes in HCl, Ausschütteln der wässrigen Lösung mit Aether, Verdunsten des Aethers und Prüfen des Rückstandes einerseits durch Verwandeln in's Kalksalz, andererseits durch das Verhalten gegen conc. H_2SO_4.

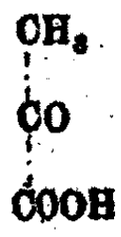
Das Destillat, eine Säure enthaltend, wurde ebenfalls in das Ca-Salz verwandelt. Dasselbe ist in Wasser ungemein leicht löslich, kann aber beim Verdunsten der stark conc. Lösung in krystallinischer Form erhalten werden. Die Lösung des Ca-Salzes giebt mit $AgNO_3$ einen weissen Niederschlag, welcher sich in heissem Wasser löst, beim Erkalten krystallinisch ausscheidet.

Das Kalksalz wurde analysirt, und es ergeben 0.3733 Substanz 0.2954 $CaCO_3$ entsp. 24.1 pCt. Ca; Essigsaurer Kalk verlangt 25.3 pCt. Ca, das fehlende Procent ist auf Unreinlichkeit zu nehmen. Die ganze Menge des so erhaltenen Kalksalzes betrug etwas über einen halben Gramm, und ist es wahrscheinlich, dass die Essigsäure kein wesentliches Product der Zersetzung bildet.

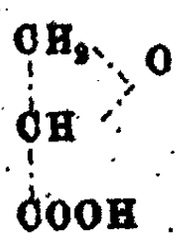
Beim Ueberblicken aller dieser Erscheinungen könnte man glauben, dass die Brenztraubensäure beim Erhitzen mit Wasser selbst eine Umwandlung in Uvitinsäure erführe. Dem ist aber nicht so, wie ein Versuch beweist. Erhitzt man Brenztraubenzucker mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren mehrere Tage auf 130°, so bildet sich zwar etwas CO_2, sonst erfährt sie aber keine Veränderung. Diese Kohlensäurebildung tritt auch bei jeder Destillation auf und hat ihren Grund im Entstehen kleiner Mengen von Brenzweinsäure. Um aber ganz sicher zu gehen, stellte ich das Pb-Salz der sich in der Röhre befindenden Säure dar, dasselbe ist selbst im siedenden Wasser schwer löslich. Eine Analyse des Salzes ergab 54.60 pCt. Pb., während brenztraubensaures Blei 54.33 pCt. Pb verlangt. Wie ich nachgewiesen habe, erfolgt die Zersetzung des bas. hydrovinsauren Baryums bei dieser Temperatur völlig. Steigert man die Temperatur auf 160°, so ist die Zersetzung der Brenztraubensäure allerdings ebenfalls eine intensive, es werden grosse Mengen CO_2 gebildet; von einer Unter-

suchung der entstehenden Producte musste ich jedoch abstehen, weil sowohl Säuren als Salze höchst unangenehme Eigenschaften haben.

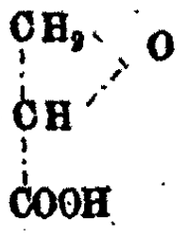
Ich habe früher von theoretischen Betrachtungen, welche der Umwandlung zu Grunde liegen, ganz abgesehen und thue dies auch heute noch. Ich möchte nur erwähnen, dass die jetzt angenommene Constitutionsformel der Brenztraubensäure



selbst nicht so fundirt ist, dass man sie als Eckstein für weitere Betrachtungen benutzen kann. Ich halte z. B. die Constitution



für eine viel wahrscheinlichere, beide Formeln erklären gleich gut die Ueberführung in Milchsäure und Propionsäure, die letztere dagegen am besten die so leicht stattfindenden Polymerisationen, ein Character, welcher dem Aethylenoxyd in so grossem Maasse zukommt. Ein strikter Beweis zu Gunsten oder einen oder andern Constitution lässt sich dermalen noch nicht führen, ein solcher verlangt entweder die Synthese der Brenztraubensäure oder aber Ueberführung derselben in eine genau studirte Substanz und zwar so, dass nur eine Formel der Bildung Genüge leistet. Versuche, die Brenztraubensäure durch Wasseranlagerung in Glycerinsäure umzuwandeln, ergaben bis jetzt nur negatives Resultat. Gelingt aber dieser Prozess, so ist die Constitution der Brenztraubensäure sicher,



denn nur diese gestattet eine Erklärung. Ich werde daher das Studium der Brenztraubensäure in den Kreis meiner Betrachtungen ziehen.

Wie schon Völkel beobachtete, reagirt conc. HNO_3 in der Kälte nicht auf Brenztraubensäure, bei gelindem Erwärmen findet Einwirkung statt, und es erfolgt Bildung von Oxalsäure. Daneben entstehen aber noch beträchtliche Mengen von Kohlensäure und Spuren von Ameisensäure, welche im wässrigen Destillat mittelst HNO_3 nachgewiesen wurde.

Besonders heftig wirkt die Brenztraubensäure auf Baryumsuperoxyd. Streut man Pulver davon auf conc. Brenztraubensäure, so wird die Masse aus dem Gefäss geschleudert. In starker Verdünnung ist die Einwirkung weniger intensiv, ja man muss schliesslich dieselbe durch Erwärmen zu Ende führen. Es entsteht ein in Wasser leicht lösliches Baryumsalz, welches der Lösung mit Alkohol entzogen, getrocknet und analysirt wurde.

1.0121 Grm. Subst. ergaben 0.7900 Ba 50_4 entspr. 45.88 pCt. Ba
0.7052 - - - 0.5512 - - - 45.93 - -

Wahrscheinlich bewirkt das BaO_2 ebenfalls Condensation, aber unter Wasserabspaltung, eine Säure von der Zusammensetzung

$$[C_3H_4O_3]_3 - - H_2O = = C_9H_{10}O_8$$

verlangt 65.83 pCt. Ich werde später weiteres darüber berichten.

---

225. H. Hübner und W. Majert: Ueber Chlortoluole.

(Eingegangen am 21. Juni.)

Es ist schon früher bei Gelegenheit der Leipziger Naturforscherversammlung von uns darauf aufmerksam gemacht worden, dass es uns gelungen sei, zu beweisen, dass durch Einwirkung von Chlor auf Toluol zwei isomere, das Ortho- und Parachlortoluol entstehen.

Gleichzeitig sind einige Salze der hier zum Beweis benutzten Sulfosäuren von Vogt und Henninger [1]) beschrieben worden.

Wir haben diesen Gegenstand inzwischen weiter verfolgt und haben auch zur vollständigen Entscheidung dieser Frage das dem festen Bromtoluol entsprechende feste Chlortoluol aus dem festen Nitrotoluol dargestellt.

Eingehendere Betrachtungen sparen wir uns für spätere ausführlichere Mittheilungen auf.

Chortoluolsulfosäuren.

Das durch Einleiten von Chlor in Toluol bei Gegenwart von Jod erhaltene Gemisch von Chlortoluolen wurde in rauchender Schwefelsäure gelöst und die gebildeten Sulfosäuren in die Bariumsalze übergeführt.

Es gelang uns, drei isomere Salze abzuscheiden, welche sowohl durch ihre Krystallform als auch durch ihren Wassergehalt vollständig von einander verschieden waren.

Zwei von diesen, das orthochlortoluolsulfosaure Barium und das β-parachlortoluolsulfosaure Barium stimmen in ihrem Wassergehalt

---

[1]) Ann. Chem. 165, 362.

und ihrer Krystallform vollständig mit den entsprechenden Bromverbindungen überein, während es uns nicht gelang, denselben Nachweis der Uebereinstimmung auch bei dem dritten Salze zu liefern. Doch hoffen wir, nachdem wir das feste Chlortoluol, von dem der Theorie nach die dritte Säure abstammen müsste, dargestellt haben, auch bald über diese nähere Mittheilungen machen zu können.

I. Salze der Orthochlortoluolsulfosäure

$$C_6 H_3 CH_3' Cl'' (SO_2 OH)$$

und einige Abkömmlinge der letzteren.

A.

1) Orthochlortoluolsulfosaures Barium

$$(C_6 H_3 Cl CH_3 SO_2 O)_2 Ba + 2 H_2 O.$$

Es krystallisirt in kleinen länglich rautenförmigen Blättchen, die oft an ihren Ecken etwas abgestumpft und gewöhnlich zu mehreren mit ihren schmalen Kanten verwachsen sind. Getrocknet zeigt es einen ausserordentlichen Glanz. Verliert sein Krystallwasser erst bei 180°.

2) Orthochlortoluolsulfosaures Calcium

$$(C_6 H_3 Cl CH_3 SO_2 O)' Ca + 2 H_2 O.$$

Wurde, wie alle anderen Salze, aus dem Bariumsalze dargestellt. Lange flache, vorn abgestumpfte, zu strahlenförmigen Gruppen vereinigte Krystalle. Verliert sein Wasser schon über Schwefelsäure.

3) Orthochlortoluolsulfosaures Blei

$$(C_6 H_3 Cl CH_3 SO_2 O) Pb + 2 H_2 O.$$

Kurze gedrängte, vorn abgeschnittene, zu Rosetten vereinigte Nadeln mit starkem Glanze. Es wurde auch zur Elementaranalyse benutzt.

4) Orthochlortoluolsulfosaures Kalium

$$C_6 H_3 Cl CH_3 \cdot SO_2 O Ka + \tfrac{1}{2} H_2 O.$$

Grosse farblose, an den Ecken abgestumpfte, quadratische Tafeln, welche einen perlmutterähnlichen Glanz besitzen und oft zu treppenförmigen Gebilden übereinander gelagert sind. Es ist löslicher, als die drei vorherbeschriebenen Salze. Das Krystallwasser entweicht bei 140°.

5) Orthochlortoluolsulfosaures Natrium

$$C_6 H_5 CH_3 SO_2 O Na + \tfrac{1}{2} H_2 O.$$

Ist dem vorigen sehr ähnlich, aber leichter löslich, es wurde nicht in so grossen Krystallen erhalten.

6) Orthochlortoluolsulfosaures Kupfer

$$C_6 H_5 CH_3 SO_2 O Na + \tfrac{1}{2} H_2 O.$$

Es ist das schönste und am besten characterisirte Salz dieser Reihe. Es krystallisirt in hübschen, dicken blauen Krystallen, welche

dem regulären Systeme angehören, und deren Flächen nach allen Seiten hin ausgezeichnet scharf begrenzt sind.

7) Orthochlortoluolsulfosaures Kupfer-Ammoniak.

Prachtvoll dunkelblaue Kryställchen, welche dem regulären Systeme angehören und leicht Ammoniak verlieren.

8) Orthochlortoluolsulfosaures Ammoniak

$$C_6 H_3 Cl CH_3 SO_2 O NH_4 + aq.$$

Farblose zu Rosetten vereinigte matte Nädelchen.

B.

1) Saures orthochlorsulfobenzoësaures Kalium

$$C_6 H_3 Cl \left\{ \begin{matrix} SO_2 OK \\ COOH \end{matrix} \right. + H_2 O.$$

Wurde erhalten durch Oxydation der freien Orthochlortoluolsulfosäure mit saurem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure. Nach dem Neutralisiren der Masse mit kohlensaurem Barium schied es sich in langen feinen farblosen Nädelchen aus, die sich bald miteinander verfilzten und getrocknet dem Asbest täuschend ähnlich sehen.

2) Neutrales orthochlorsulfobenzoësaures Barium

$$C_6 H_3 Cl \left. \begin{matrix} SO_2 O \\ COO \end{matrix} \right\} Ba + 2 H_2 O.$$

Wurde aus dem Kaliumsalze dargestellt. Es krystallisirt schlecht in kleinen, zu sternförmigen Gruppen vereinigten Nädelchen, welche sich bald in warzenförmige Gebilde umwandeln.

3) Neutrales orthochlorsulfobenzoësaures Blei

$$C_6 H_3 Cl \left. \begin{matrix} SO_2 O \\ COO \end{matrix} \right\} Pb + 2 H_2 O.$$

Erhalten aus dem Bariumsalze. Es wurde in undeutlichen Warzen erhalten.

C.

1) Metatoluolsulfosaures Barium

$$(C_6 H_4 CH_3 (SO_2 O)''')_2 Ba + 2 H_2 O.$$

Erhalten durch Behandeln der freien Säure mit Natriumamalgam und nachheriges Kochen der aus dem Natriumsalze gewonnenen freien Säure mit kohlensaurem Barium. Es bildet farblose, durchsichtige warzenförmige Kryställchen, welche keine deutliche Krystallform erkennen lassen.

2) Metatoluolsulfosaures Blei

$$(C_6 H_4 CH_3 SO_2 O)_2 Pb + 2 H_2 O.$$

Müller [1]) hat dieses Salz so ausführlich beschrieben, dass wir

[1]) Fr. G. C. Müller, Dissertation. Göttingen 1871, 19.

seiner Beschreibung nichts hinzufügen können. Wir erhielten es aus wässeriger Lösung in zu Rosetten vereinigten Blättchen.

II. Salze der β-Parachlortoluolsulfosäure

$$C_6 H_3 Cl^{IV} CH_3^{I} (SO_2 OH).$$

1) β-parachlortoluolsulfosaures Barium

$$(C_6 H_3 CH_3 Cl SO_2 O)_2 Ba + 1 H_2 O.$$

Oft erhielten wir dies Salz in derben, bernsteingelben Warzen, oft als klare durchsichtige Krystallkrusten, oft als farblose, mikroskopische, eckige Blättchen. Geringe Verunreinigungen verhinderten das Salz, in grossen Tafeln zu krystallisiren, in welchen wir es aus dem krystallisirten Parachlortoluol darstellen konnten. Es ist löslicher als das vorherbeschriebene Salz. Es löst sich bei 14½° in 33 Th. Wasser.

2) β-parachlortoluolsulfosaures Calcium

$$(C_6 H_3 CH_3 Cl SO_2 O)_2 Ca + 6 H_2 O.$$

Einmal erhielten wir dieses Salz in kleinen, abgestumpften Tafeln, die zu Rosetten mit einander verwachsen waren, ein ander Mal als kleine längliche Blättchen. Die Krystalle verlieren an der Luft Wasser.

3) β-parachlortolu[illegible]saures Blei

$$(C_6 H_3 CH_3 Cl SO_2 O)_2 Pb + 8 H_2 O.$$

Schneeweisse Nadeln, welche sich von einem Punkte aus rosettenförmig verzweigen oder drusenförmige Massen bilden. Wie das obige Salz verliert auch dieses schon beim Liegen an der Luft Wasser. Es wurde zur Elementaranalyse benutzt.

4) β-parachlortoluolsulfosaures Kalium

$$C_6 H_3 Cl CH_3 SO_2 O Ka + 1 H_2 O.$$

Es krystallisirt erst aus sehr concentrirter Lösung und besitzt die Neigung, übersättigte Lösungen zu bilden. Die Krystalle geben sich als kleine zarte, farblose Nädelchen zu erkennen, welche getrocknet einen seidenartigen Glanz besitzen.

5) β-parachlortoluolsulfosaures Kupfer

$$(C_6 H_3 Cl CH_3 SO_2 O) Cu + 7 H_2 O.$$

Es krystallisirt in grossen, hellblauen, naphtalinartigen Blättchen, welche spröde und durchsichtig sind.

6) β-parachlortoluolsulfosaures Kupfer-Ammoniak.

Kleine, derbe, zu Krusten vereinigte Krystalle, von tiefindigblauem Glanze. An der Luft verwitternd.

III. Salze der α-Parachlortoluolsulfosäure

$$(?)\ C_6 H_3 Cl^{IV} CH_3^{I} (SO_2 OH)\ (?)$$

1) α-parachlortoluolsulfosaures Barium

$$(C_6 H_3 Cl CH_3 SO_2 O)_2 Ba + \tfrac{1}{2} H_2 O.$$

Lange, spiessförmige, die ganze Flüssigkeit durchsetzende Nadeln,

welche nach dem Umkrystallisiren konstant kleine, mit einander verwachsene, an den Ecken abgestumpfte ausserordentlich glänzende Blättchen lieferten.

Sie sind im Wasser ungemein leicht löslich — 7 Th. Wasser lösen 1 Th. Salz bei $14\frac{1}{2}$ ° — und verwittern nicht.

2) α-parachlortoluolsulfosaures Natrium

$$C_6 H_3 Cl CH_3 SO_2 O Na + 5 H_2 O.$$

Dieses schöne Salz wurde erhalten in Folge von Verunreinigung des angewandten $Ba CO_3$ mit $Na_2 CO_3$. Je nach der Concentration der Lösung wurde es erhalten in langen, spiessförmigen, derben Nadeln oder in kleinen, starkglänzenden, langgestreckten, an den Ecken abgestumpften Vierecken.

Beide Arten von Krystallen verwittern äusserst leicht.

Ueber festes Chlortoluol.

Reines festes Nitrotoluol wurde mit Zinn und Salzsäure in das entsprechende Amidotoluol übergeführt.

Das salzsaure Salz des letzteren wurde mit rauchender Salzsäure übergossen und in den Krystallbrei salpetrige Säure eingeleitet.

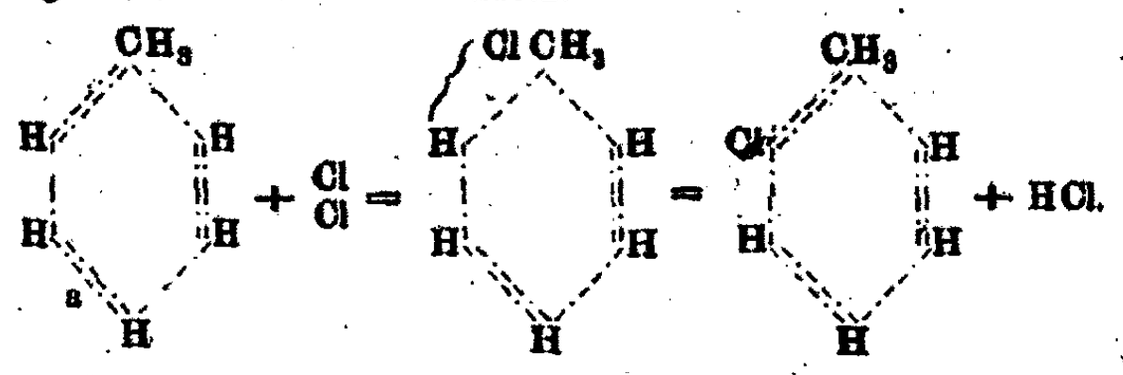
Nachdem die Masse eine gelbbraune Färbung angenommen und die Krystalle vollständig gelöst waren, wurde die Flüssigkeit am Kühler gekocht. Es entwich Stickstoff, und mit den Säure- und Wasserdämpfen destillirte ein Oel über, welches ausser Chlortoluol noch Kressol, Nitrokressol und Nitrotoluol enthielt. Deshalb wurde das ganze Produkt mit Zinn und Salzsäure behandelt, mit Wasser überdestillirt und endlich zur Befreiung von Kressol mit Natronlauge geschüttelt und nochmals mit Wasser überdestillirt.

Das nunmehr auf diese Weise erhaltene Chlortoluol siedete bei $160\frac{1}{2}$ ° und erstarrte beim Abkühlen auf ungefähr 0 ° zu einer farblosen, blätterigen Krystallmasse. Der Schmelzpunkt lag genau bei + 6.5 °.

Augenblicklich sind wir mit der Untersuchung der Sulfosäuren aus dem festen Chlortoluol beschäftigt. Aus dem krystallisirten Chlortoluol ist sehr leicht das β-parachlortoluolsulfosaure Barium $(C_6 H_3 . CH_3 . Cl . SO_2 O)_2 Ba + 1 H_2 O$ zu erhalten. Es bildet aus stark eingedampften Laugen krystallisirt Anhäufungen von derben Krystallen, aus Wasser umkrystallisirt grosse, farblose Blätter. Wir beabsichtigen, auch das Ortho- und Metachlortoluol rein darzustellen und einem genaueren Studium zu unterwerfen. Ebenso werden wir die Nitro- und Amidoverbindungen der drei Chlortoluole in den Bereich unserer Untersuchung ziehen.

Endlich sei noch gestattet, hier eine Ansicht auszusprechen über die Wirkung des Jods in der Kälte bei der Einwirkung von Chlor auf Toluol.

Vielleicht ist anzunehmen, dass das Chlor in der Kälte und dann, wenn es sich erst vom Jod loslösen muss, auf das Toluol schwächer einwirkt und sich daher unter Aufhebung einer Bindung der Benzolkohlenstoffatome nur an diese anlagert, während in der Wärme eine Anlagerung nicht eintritt, sondern das Methyl angegriffen wird. Das bei Anlagerung gebildete Bichlorid (Bromid) müsste sich dann bei geringer Erwärmung in ein Methylmonochlorbenzol durch Abgabe von Salzsäure umwandeln.



Nach dieser Gleichung würde das Orthochlortoluol gebildet werden. Wirkt dagegen das Chlor auf die Doppelbindung bei a, so müsste Para- oder Metachlortoluol entstehen etc. Es liessen sich aus dieser Annahme Schlüsse auf die Art und Anzahl der entstehenden isomeren Verbindungen ziehen.

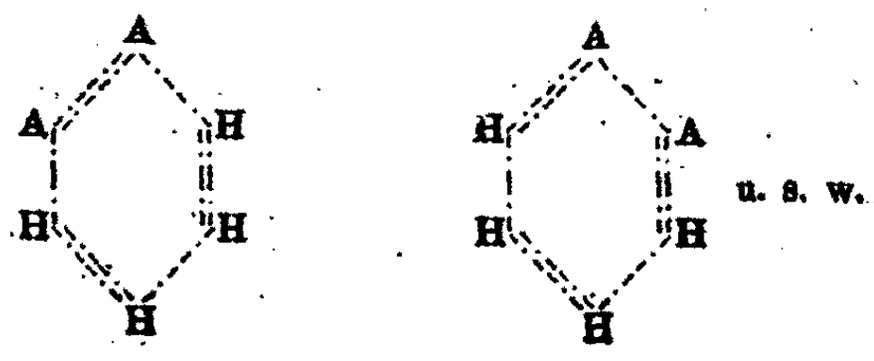
---

226. H. Hübner und H. Retschy: Ueber Amidobenzol und eine einfache Darstellung des Metadiamidobenzols (Schmelzp. 102—103°).

(Eingegangen am 21. Juni.)

Die nachfolgende Untersuchung wurde hauptsächlich zu folgendem Zweck unternommen.

Aus dem Benzol müssen sich, wenn in ihm zwei von Wasserstoff verschiedene Bestandtheile eingeführt sind, bekanntlich zwei Paare gleicher Verbindungen ableiten lassen, die sich möglicherweise nur durch die Art der Bindung der Kohlenstoffatome unterscheiden.

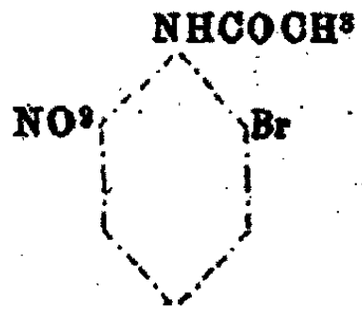


Bisher sind nur sehr wenige derartige Verbindungen verglichen worden, wir haben daher Diamidobenzole in dieser Richtung zu untersuchen begonnen, da sich bei ihnen vielleicht durch optische Unterschiede Verschiedenheiten nachweisen lassen, die dann eine neue Gattung feiner Isomerie anzeigen würden.

Es wurde daher Acetanilid dargestellt, dies bromirt und dann nitrirt.

Es entstand Bromnitroacetanilid $C^6 H^3 Br. NO^2. NH COCH^3$ in durchsichtigen, schwefelgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 104°.

Man kann annehmen, dass dieser Verbindung die Formel



zukommt.

Macht man die Annahme, dass das Brom dieselbe Stelle wie die Nitrogruppe in den Benzolabkömmlingen angreift, so muss man aus dieser Verbindung nach Amidirung der Nitrogruppen und Entfernung der Acetgruppe und des Broms ein Diamidobenzol bekommen, das in dem oben angeführten Verhältniss zu dem Diamidobenzol aus nitrirtem Acetanilid steht.

Aus dem Bromnitroacetanilid wurde das Bromnitroanilin

$$C^6 H^3 Br NO^2 NH^2$$

mit Kalilauge in orangerothen Nadeln (Schmelzpunkt 110°) abgeschieden, welches mit freiwerdendem Wasserstoff in farblose, feine Nadeln von Diamidobrombenzol $C^6 H^3 Br (NH^2)^2$ (Schmelzpunkt 63°) übergeht.

Das schwefelsaure Salz dieser Base $(C^6 H^3 Br [NH^2]^2)^2 H^2 SO^4$ bildet farblose, glänzende Blättchen, das salzsaure Salz:

$$C^6 H^3 Br (NH^2)^2 HCl$$

farblose Nadeln.

Diese Diamidoverbindung vermag, wie man sich denken kann, vermöge des sauren Bromatoms, ähnlich wie andere entsprechende Benzoldiamide und wie der Harnstoff wegen der CO = Gruppe, nur ein Atom einer Säure aufzunehmen.

Das Brom ist aus dieser gebromten Base durch frei werdenden Wasserstoff herauszunehmen.

Nach sehr langer Einwirkung von Wasserstoff erhält man eine Base, welche in farblosen Blättern krystallisirt und bei 102--103° schmilzt.

Das schwefelsaure Salz der Base

$$(C^6 H^4 [NH^2]^2) H^2 SO^4 + 1\tfrac{1}{2} H^2 O$$

bildet farblose, kleine, perlmutterglänzende Blätter.

Man sieht, diese Base bildet sogleich ein neutrales, schwefelsaures Salz, sobald das Bromatom entfernt ist.

Das salzsaure Salz $C^6 H^4 (NH^2)^2 (HCl)^2$ krystallisirt in kleinen Nadeln.

Das Platin-Doppelsalz $C^6 H^4 (NH^2)^2 (HCl)^2 Pt Cl^4$ besteht aus braunrothen Nädelchen.

Die Base giebt ferner in concentrirter, salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid versetzt rubinrothe Nadeln.

Unsere Voraussetzung ist also nicht in Erfüllung gegangen, wir haben nicht eine dem s. g. Orthodiamidobenzol gleiche oder nur wenig verschiedene Base erhalten, sondern das wenigst bekannte s. g. Metadiamidobenzol, wie dies aus der Uebereinstimmung seiner Eigenschaften mit den von Griess (diese Berichte 8. 202) für diese Base angegebenen Eigenschaften hervorgeht.

Der kleine Unterschied im Schmelzpunkt ist auf Thermometerungenauigkeit zu schieben.

Das Brom und die Acetylgruppe haben also die Nitrogruppen nicht in die unmittelbare Nähe der acetylirten Amidogruppe treten lassen.

Es bietet demnach dies Verfahren einen neuen, einfachen Weg, um dieses Metadiamidobenzol zu bilden. Demnach kann man jetzt unmittelbar aus dem Benzol durch einfache Uebergänge die 3 isomeren Diamidobenzole darstellen.

Da es möglich war, dass die Amidogruppe ungestört durch das benachbarte Brom ihre volle Anziehungskraft auf die Nitrogruppe ausüben würde, so entzogen wir der Amidogruppe des hier benutzten Bromacetanilids die Acetylgruppe und führten darauf die Nitrirung aus.

Es wurden also die eben beschriebenen Versuche mit Bromanilin wiederholt, wie gesagt, in der Voraussetzung, das Brom übe nicht schon allein den angeführten störenden Einfluss aus.

Bromanilin (Schmelzpunkt 63—64°) aus dem, in zarten Blättchen krystallisirenden, schwefelsauren Salz $(C^6 H^4 Br NH^2)^2 H^2 SO^4$ oder dem breiten oder haarfeinen Nadeln bildenden salpetersauren Salz abgeschieden, giebt nitrirt orangerothe Nadeln, die den Schmelzpunkt 110° zeigen.

Diese Bromnitroamido-Verbindung geht mit sich entwickelndem Wasserstoff in ein Diamidobrombenzol $C^6 H^3 Br (NH^2)^2$ über, das in farblosen, feinen Nadeln krystallisirt, die bei 63° schmelzen.

Wir glaubten zuerst ein anderes Diamidobrombenzol erhalten zu haben, da bei dieser Base zuerst ein anderer Schmelzpunkt beobachtet wurde, bis es sich zeigte, dass ein Theil des Broms durch Zinn

und Salzsäure entfernt worden war, und daher ein Gemisch der gebromten und entbromten Base erstanden war. Die Salze dieses Gemisches lassen sich leicht trennen.

Die Base bildet ein schwefelsaures Salz

$$(C^6 H^3 Br [N H^2]^2)^2 H^2 SO^4$$

in farblosen, glänzenden Blättchen.

Das salzsaure Salz $C^6 H^3 Br N H^2)^2 HCl$ krystallisirt in farblosen Nadeln.

Dieses Diamidobrombenzol liefert, nach längerer Einwirkung von sich entwickelndem Wasserstoff dasselbe Diamidobenzol wie die oben erwähnte Verbindung.

Es ist mit dem ersten Diamidobenzol völlig identisch, da es das gleiche Aussehen und denselben Schmelzpunkt (102—103°) besitzt und dieselben Salze liefert.

Man sieht also: das Brom in dem Amidobenzol neben der Amidogruppe genügt schon, um der Nitrogruppe die zweite Stelle neben der Amidogruppe zu verwehren.

Endlich sei hier aufgeführt, dass bei der Amidirung von Bromnitroacetanilid eine sehr lösliche Base entsteht, wahrscheinlich von folgender Zusammensetzung:

$$C^6 H^4 N N H C H^3 C$$

da die Analyse des schwefelsauren Salzes und des Platindoppelsalzes Zahlen gaben, welche zu dieser Annahme berechtigen.

Diese Base würde also den zuerst von Hofmann und später von Hobrecker[1]) untersuchten Verbindungen z. B.

$$C^6 H^3 CH^3 . N . N H . CH^3 C$$

entsprechen.

Um die Natur dieser so wenig handlichen Basen an einem anderen Beispiel kennen zu lernen, haben wir auch das Benzanilin nitrirt und amidirt; man erhält aus ihm eine gut krystallisirte Verbindung deren Analyse jedoch zu folgender Formel führte:

$$C^6 H^4 NH^2 NHC^6 H^5 CO.$$

Dieser Körper besitzt schwach basische Eigenschaften, wir haben das schwefelsaure Salz: $(C^6 H^4 NH^2 NH C^6 H^5 CO.)_2 H_2 SO_4$ und das salzsaure Salz $C_6 H_4 NH_2 NH_6 CHCO.$ dargestellt und untersucht.

Diese Verbindung ist also nur ein monobenzoylirtes Diamidobenzol. Wir haben aber Anzeichen dafür, dass eine stärkere Reduction die gewünschte Base erzeugt.

---

[1]) Diese Ber. 1872, S. 920.

237. H. Hübner und P. F. Roos: Ueber isomere Bromtoluidine.

Um das flüssige sogenannte Orthobromtoluol genauer zu kennzeichnen und um zu untersuchen, ob es nur eine Nitroverbindung oder Amidoverbindung bildet, ebenso wie es nur eine Orthobromtoluolsulfosäure liefert, wurde das möglichst gereinigte Orthobromtoluol (aus Toluol und Brom) nitrirt und dann amidirt.

Da dies Orthobromtoluol stets etwas Parabromtoluol gelöst enthält, so mussten wir darauf gefasst sein neben der Orthobromamidoverbindung die beiden Parabromamidoverbindungen zu erhalten. Wir stellten diese Verbindungen daher noch einmal zur Vergleichung dar, da ihre Salze wenig untersucht sind. Bei dieser Gelegenheit haben wir die Beobachtungen von Wroblevsky[1]) nicht in allen Punkten bestätigen können.

Wird reines Parabromtoluol (Schmelzp. 28°) mit starker Salpetersäure unter Kühlung mit kaltem Wasser nitrirt, so entsteht ein Gemisch von Nitroverbindungen, das in einer Kältemischung von etwa — 20° C. ganz erstarrt zu einer ganz dichten festen Masse, die keine eingeschlossene Flüssigkeit zu enthalten scheint. Nimmt man die Masse aus der Kältemischung, so schmilzt nur ein Theil der Krystalle. Wird dann die feste Masse gut mit Papier abgepresst, so bleibt ein Theil ungeschmolzen. Aus Alkohol krystallisirt zeigt dieser Theil alle Eigenschaften, die Beilstein[2]) von dem einen Parabromnitrotoluol angiebt (Schmelzp. 45.5°).

Das leicht schmelzbare, in die Papiere eingesogene, noch stark mit der bei 45.5° schmelzenden Verbindung verunreinigte Bromnitrotoluol wurde mit Wasserdämpfen von dem Papier abgetrieben und amidirt.

1) Die bei 45.5° schmelzende Parabromnitroverbindung gab amidirt mit Zinn und Salzsäure ein α-Parabromtoluidin in farblosen Nadeln, die bei 32° schmelzen. Diese Verbindung ist früher schon von dem einen von uns gemeinsam mit Wallach dargestellt und der Schmelzpunkt bei 31° beobachtet worden. Beilstein giebt ihn zu 30°; Körner zu 27°[3]) und Wroblevsky zu — 2° an.

Salze des bei 31° schmelzenden α-Parabromtoluidins.

1) $\alpha C_6H_3 . CH_3 . Br . NH_2 \; HCl$, grosse, rhombische, sechsseitige Tafeln, nur im Licht etwas zersetzlich.

2) $\alpha C_6H_3 . CH_3 . Br . NH_2 HNO_3$, oft 2—3 Zoll lange, durchsichtige, leicht blassrothe, rhombische Tafeln. 1 Th. Salz löst sich

---

[1]) Zeitschrift für Chemie 1870, 166.
[2]) Ann. Chem. 158, 840.
[3]) Zeitschrift für Chemie 1869, 636.

bei 11.5° in 120.91 Th. (?) Wasser. Bei den Löslichkeitsbestimmungen wurde das Wasser nur durch Verdunstung über Schwefelsäure entfernt.

3) α $(C_6H_3CH_3 . Br . NH_2 . HO)_2 SO_2$, farblose, schwerlösliche Blätter.

Der leichtschmelzende Theil der Nitroverbindungen aus dem Parabromtoluol (Schmelzp. 28°) giebt amidirt beim Destilliren mit Wasser als zuerst übergehendes Oel die bei 32° schmelzende eben beschriebene Base. Dann folgt ein bei 75° schmelzendes β-Parabromtoluidin (Wroblewsky 67°)[1].

Aus dem flüssigen Antheil des aus Toluol und Brom bereiteten Bromtoluols wurden durch Nitrirung, Amidirung und Salzbildung folgende drei Bromtoluidine gebildet.

1) α $C_6H_3 . CH_3 . Br . NH_2 . HCl$. Dies Salz schied sich in kleinster Menge aus den letzten Mutterlaugen der gemischten Bromtoluidine in grossen, derben, rechtwinkligen (?) Tafeln ab. 1 Th. braucht zur Lösung bei 16°: 59.17 Th. Wasser.

2) α $C_6H_3 . CH_3 . Br . NH_2 . H . NO_3$. Dies Salz wurde wie das salzsaure gewonnen, es bildet grosse, rhombische Tafeln. 1 Th. des Salzes braucht bei 13°: 185.18 Th. Wasser.

3) α $(C_6H_3 . CH_3 . Br . NH_2HO)_2SO_2$ farblose Blätter.

Aus dem salpetersauren Salz wurde die freie Base α-Bromtoluidin abgeschieden, sie schmolz bei 32°.

---

1) β $C_6H_3 . CH_3 . Br . NH_2 HCl$. Dies Salz scheidet sich aus den nicht zu stark eingedampften Mutterlaugen in langen Nadeln ab, die man getrocknet leicht von anhaftenden Blättchen und Tafeln befreien kann. Das Salz ist sehr schwer löslich in Salzsäure. 1 Th. Salz braucht zur Lösung bei 16° 10.54 Th. Wasser.

2) β $C_6H_3 . CH_3 . Br . NH_2H . NO_3$. Aus der freien Base des salzsauren Salzes dargestellt, bildet es derbe Nadeln, schnell krystallisirt kleine rhombische Tafeln. 1 Th. des Salzes löst sich bei 16° in 31.08 Th. Wasser.

3) β $(C_6H_3 . CH_3 . Br . NH_2HO)_2SO_2$. Aus dem salzsauren Salz mit Schwefelsäure dargestellt, bildet es schwerlösliche, farblose, sehr kleine rhombische Tafeln.

Aus dem salpetersauren Salz wurde das freie β-Bromtoluidin abgeschieden; es zeigte den Schmelzpunkt 69—70°, war also noch nicht ganz reine β-Verbindung aus dem krystallisirten Bromtoluol (Schmelzp. 75°).

---

[1]) Zeitschrift für Chemie 1870, 166.

Neben diesen Salzen der in geringer Menge auftretenden Bromtoluidine aus dem krystallisirten Bromtoluol wurde in grösster Menge, aber schwierig von den anderen Salzen zu trennen, ein Salz einer dritten Base erhalten, die sich demnach von dem flüssigen Orthobromtoluol ableitet.

1) $\gamma C_6H_3 \; CH_3 . Br . NH_2 HCl$. Dies Salz krystallisirt zuerst aus dem Gemisch der Salze aus, da es in grösster Menge vorhanden ist. Es ist aber löslicher als das α-Salz. Es bildet farblose rhombische Täfelchen.

1) 1 Th. Salz löst sich in 32.70 Th. Wasser bei 14—15°.
2) 1 Th. - - - - 31.84 Th. - - 16.5°

2) $\gamma C_6H_3 . CH_3 . NH_2 . H . NO_3$. Dies Salz wurde aus dem salzsauren Salz dargestellt und bildet kleine rhombische Tafeln.

1) 1 Th. Salz löst sich in 82.64 Th. Wasser bei 17°.
2) 1 Th. - - - - 79.36 Th. - - 19°.

3) $\gamma (C_6H_3 . CH_3 . Br . NH_2 . HO)_2 SO^2$. Das Salz wurde auch aus dem salzsauren Salz dargestellt und bildet zu dichten weissen Halbkugeln vereinigte zarte Nadeln. Das Salz ist sehr unlöslich in Wasser.

Aus den Salzen wurde das γ-(Ortho-)Bromtoluidin als eine bei 0° nicht erstarrende Flüssigkeit abgeschieden; ob wir diese Verbindung schon ganz rein gehabt haben, müssen andere Versuche entscheiden. Die Eigenschaften dieser Verbindung stimmen, soweit man bisher beobachten kann, mit den Eigenschaften der von Wroblevsky als Metabromorthotoluidin[1]) bezeichneten Base überein. Von dem flüssigen Orthobromtoluol scheint sich nach diesen Versuchen nur eine Nitroverbindung abzuleiten.

---

228. H. Hübner und E. A. Grete: Ueber Metabromtoluol.

Es ist früher gezeigt worden, dass aus dem Parabromtoluol sich zwei Sulfosäuren ableiten lassen, aus dem Orthobromtoluol aber nur eine Sulfosäure. Es kam uns nun darauf an, einen Ueberblick über das Verhalten sämmtlicher Bromtoluole gegen Nordhäuser Schwefelsäure zu erhalten. Nach gehöriger Ausdehnung dieser Untersuchungen wird man von der Anzahl der entstehenden Verbindungen auf die Natur der Ausgangsverbindung zurückschliessen können.

Die Einwirkung von Nordhäuser Schwefelsäure auf Metabromtoluol, aus dem gebromten und acetylirten Paratoluiden (Schmp. 117.5°) erhalten, hat bereits Wroblevsky untersucht (Zeitschrift f. Chem.

[1]) Zeitschrift für Chemie 1871, 609.

1871, 6). Wir haben, wie Wroblevsky, die Bromacetamidoverbindung durch salpetrige Säure und Alcohol in das Metabromtoluol (Orthobromtoluol nach Wroblevsky) verwandelt, welches nach sorgfältiger Reinigung von Nitroverbindungen bei 181° siedete (der Quecksilberfaden im Dampf).

Die Beobachtungen von Wroblevsky über die aus diesem Bromtoluol entstehenden Sulfosäuren können wir nicht bestätigen.

Das Metabromtoluol löste sich leicht in Nordhäuser Schwefelsäure und lieferte nach der Verdünnung mit Wasser und nach Behandlung mit kohlensaurem Baryum sogleich ein in naphtalinähnlichen Blättchen krystallisirendes schönes Baryumsalz. Diese schönen Krystalle wurden abfiltrirt und umkrystallisirt, das ausgeschiedene Salz wieder umkrystallisirt und so fort 5 mal. Die letzte im Aussehen unveränderte Krystallisation, die, wenn sie aus einem Gemisch bestanden hätte, den im Wasser unlöslichsten Theil der Salze enthalten müsste, wurde lufttrocken analysirt und lieferte folgende Zahlen.

I. Wasserbestimmung.

0.3133 Gr. trocknen Salzes wurden anfangs auf 150° erhitzt, zeigten aber ebenso wie bei nachherigem Erhitzen auf 200° auch nicht die geringste Gewichtsabnahme. Diese Krystalle enthalten also kein Wasser.

II. Baryumbestimmung.

Die in Angriff genommenen 0.1715 Gr. dieses Salzes ergaben nach dem Fällen mit H_2SO_4 0.0623 = $BaSO_4$ entsprechend 20.56 pCt. Ba.

Diese Zahlen entsprechen genau der Formel:

$$Ba(C_6H_4BrCH_3SO_3)_2.$$

Die Lauge von der ersten ursprünglichen Krystallisation wurde eingedampft; die beim Erkalten abgeschiedenen naphtalinartigen Blätter entfernt; die Lauge wieder eingedampft, und die abgeschiedenen Blätter wieder entfernt und so fort 5 mal. Aus der letzten Lauge schieden sich immer noch naphtalinartige Blättchen ab, die nur etwas kleiner waren. Die Analyse dieser letzten, lufttrocknen Blätter ergab nicht allein, dass sie wie die schwerlöslichen Krystalle kein Wasser enthielten, sondern auch dieselbe Zusammensetzung wie obige Krystalle hatten.

Baryumbestimmung.

0.4491 Gr. trocknen Salzes ergaben 0.1607 $BaSO_4$, entsprechend 21.04 pCt. Ba.

		Berechnet.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
$(C_6 H_4 Br CH_3 SO_3)_2$	= 502	78.56 pCt.	—	—
Ba	= 137	21.44	21.4	21,04 Ba.
	639	100.00		

Es entspricht also auch die Analyse dieser Krystalle der Formel:

$$(C_6 H_4 . Br . CH_3 . SO_3)_2 Ba.$$

Die letzte Mutterlauge dieser letzten Krystalle über Schwefelsäure eingedunstet hinterliess ebenfalls nur eine kleine Menge derselben Blätter.

Es ist uns daher nicht zweifelhaft, dass aus dem Metabromtoluol nur eine Sulfosäure entsteht. Wir werden aber die Untersuchung wiederholen und ebenfalls andere Abkömmlinge des Metabromtoluol darstellen.

---

229. H. Hübner und F. Bente: Ueber Benzyldichlorid und über die gleichartige Wirkung von Chlor und Salpetersäure auf dasselbe.

Der eine von uns hat schon früher gemeinsam mit Heinzerling die Frage zu untersuchen begonnen: ob sich alle Grundstoffe oder Gruppen von entschieden gleichartiger Beschaffenheit, also ausgesprochen chemisch-negativer (oder saurer) oder chemisch-positiver (oder basischer) Natur bei Vertretung des Wasserstoffs in Kohlenwasserstoffen ganz gleichartig verhalten, also dasselbe Wasserstoffatom ersetzen.

Wie schon in der angeführten Abhandlung angegeben ward, hat man weitaus in der Mehrzahl der Fälle ein durchaus gleichartiges Verhalten gleichartiger Bestandtheile gegen die Kohlenwasserstoffe und ihre Abkömmlinge (also vielleicht gegen alle Verbindungen) beobachtet.

Aber man hat auch Ausnahmen von diesem so wahrscheinlich erscheinenden Gesetz beobachtet. Diese Ausnahmen bestehen meist nur in flüchtigen Beobachtungen, die wenig Anspruch auf Beachtung haben. Nur ein Ausnahmefall ist genau untersucht und verdient eine gründliche Würdigung, da er leicht auf einem sehr begreiflichen Irrthum beruhen kann.

Beilstein und Kuhlberg[1]) haben nämlich beobachtet, dass aus dem Benzyldichlorid (Benzolchlorid) $C_6 H_5 . CHCl_2$ und Chlor Parachlorbenzyldichlorid $C_6 H_2 Cl H_2 . CHCl_2$ und daraus bei Oxydation Parachlorbenzoësäure entsteht, dagegen aus demselben Benzyldichlorid und Salpetersäure eine Nitroverbindung, die oxydirt Meta-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 146, 888.

nitrobenzoësäure ($C_6H_3 . NO_2 . H . COOH$, 1 : 3) giebt, statt, wie man erwarten sollte, Paranitrobenzoësäure

($C_6H_3 . NO_2 . H_2 . COOH$, 1 : 4).

Da das Benzyldichlorid durch Wasser allein oder noch leichter neben Oxydationsmitteln, wie in diesen Versuchen, in Benzaldehyd und Benzoësäure übergeht, so konnte die beobachtete Nitrobenzoësäure aus diesen Verbindungen und nicht aus dem Nitrobenzyldichlorid entstanden sein. Diese Vermuthung wird durch die nachfolgenden Versuche bestätigt, welche die von Beilstein und Kuhlberg beobachtete Einwirkung von Chlor auf Benzyldichlorid vollständig bestätigen. Die über die Nitrirung dieses Chlorids gemachten Angaben bedürfen aber einer anderen Deutung.

Das nach dem Verfahren von Beilstein, Kuhlberg und Neuhof dargestellte Benzylchlorid siedete bei 212—214° (Quecksilberfaden im Dampf), sein spec. Gew. ist bei 16° = 1.295. Das Chlorid gab oxydirt nur Benzoësäure.

Dies Benzyldichlorid gab nach Beilstein's Vorschrift mit Jod versetzt und mit Chlor behandelt ein Oel, das nicht sehr stetig siedete, der zwischen 255°—260° (Quecksilberfaden im Dampf) siedende Theil musste das gesuchte Monochlorbenzyldichlorid $C_6H_2ClH_2 . CHCl_2$ sein. Bei der Oxydation gab dies Chlorid eine Säure, die bei 200° schmolz, also mit Benzoësäure verunreinigte Parachlorbenzoësäure sein konnte. Die Analyse ihres Bariumsalzes bestätigte diese Annahme, da sie zu folgender Formel führte:

$$(C_6H_2 . Cl . H_2 . COO)_2Ba + 1\tfrac{1}{2}H_2O.$$

Das noch unbekannte Salz krystallisirt in farblosen, glänzenden, kleinen leicht löslichen Blättchen.

Es ist auffällig, dass man hier, wie schon Beilstein und Kuhlberg bemerken, die Parachlorbenzoësäure stets verunreinigt erhält, so dass ihr Schmelzpunkt bedeutend erniedrigt ist, ohne dass die Verunreinigung auf die Salzanalyse Einfluss hat. Ob diese Verunreinigung nur beigemengter Benzoësäure zuzuschreiben ist, oder ob nicht diese Parachlorbenzoësäure mit Meta- (oder Ortho-[?])chlorbenzoësäure vermischt ist, müssen wir vorläufig unentschieden lassen.

Nachdem, wie aus der vorhergehenden Untersuchung über Chlortoluole hervorgeht, nachgewiesen worden ist, dass aus Chlor und Toluol bei Gegenwart von Jod zwei Monochlortoluole ($C_6H_4Cl . CH_3$) das sogenannte Para- und Orthochlortoluol entstehen, ist es klar, dass sehr wahrscheinlich auch aus dem $C_6H_5 . CH_2Cl$, $C_6H_5 . CHCl_2$ und vielleicht sogar dem $C_6H_5 . CCl_3$ unter gleicher Behandlung ebenfalls isomere Verbindungen entstehen können. Das $C_6H_5 . CH_2Cl$ wird sich dem Toluol und $C_6H_5 . CCl_3$ der Benzoësäure ähnlich verhalten. Dieser Annahme widersprechen die Versuche von Beilstein und Kuhlberg, nach ihnen soll sich Chlor und Jod gegen $C_6H_5 . CH_3$

und $C_6H_5CCl_3$ ganz gleich verhalten, nicht wie Chlor gegen $C_6H_5CCl_3$ und $C_6H_5.COOH$; wir behalten uns vor, diesen merkwürdigen Punkt zu prüfen.

Beilstein und Kuhlberg und unsere Versuche haben aber sicher gestellt, dass Chlor aus $C_6H_5.CHCl_2$ viel Parachlorbenzyldichlorid bildet, da das entstandene Chlorid bei Oxydation vorherrschend Parachlorbenzoësäure giebt.

Zunächst kam es uns nur darauf an nachzuweisen, dass dies vielleicht nicht ganz reine $C_6H_5CHCl_2$ auch beim Nitriren und darauf folgender Oxydation Paranitrobenzoësäure giebt; vielleicht neben isomeren Verbindungen. Konnte die Entstehung von Paranitrobenzoësäure nicht nachgewiesen werden, so war eine genauere Untersuchung dieser Verhältnisse unnütz, wir mussten dann erkennen, dass das negative Chlor und die negative Salpetersäure nicht gleichartig wirken.

Es wurde daher dasselbe Benzyldichlorid unter Abkühlung mit kaltem Wasser nitrirt. Die sehr grossen Mengen von Benzoësäure und Bittermandelöl, die sich bildeten, wurden durch Sodalösung und saures schwefligsaures Ammon entfernt.

Die kleine zurückbleibende Menge von unangegriffenem Benzyldichlorid und nitrirten Benzylchloriden wurde darauf oxydirt. Bei der Oxydation musste Benzoësäure neben einer oder mehreren Nitrobenzoësäuren entstehen. Daher wurde das erhaltene Gemisch von Säuren anhaltend mit Wasser destillirt, die Nitrosäuren mussten dann im Rückstand bleiben. Wir erhielten so eine rückständige Säure, deren Schmelzpunkt bei verschiedenen Darstellungen zwischen 192 und 235° schwankte. Aus dieser Säure wurde das Bariumsalz dargestellt, das in grossen derben Tafeln krystallisirte. Die Wasser- und Bariumbestimmung des Salzes führten zur Formel:

$$(C_6H_4.NO_2.COO)_2Ba + 6H_2O.$$

Der Stickstoff in dieser Verbindung wurde nur qualitativ nachgewiesen. Der Schmelzpunkt der aus dem Bariumsalz abgeschiedenen Säure lag bei 238—239° [Paranitrobenzoësäure 240°]; sie bildete fächerartig vereinigte breite Nadeln.

Man sieht also Cl_2 und NO_2OH wirken vollständig gleichartig, die früheren Beobachtungen waren nur nicht ganz scharf. Einen weiteren Ausbau dieser Versuche behalten wir uns vor.

Im Verlauf dieser Untersuchung wurde alkoholisches Ammoniak mit Benzyldichlorid anhaltend gekocht, es entstand reichlich:

1) Benzyläthoxylchlorid $C_6H_5.CH.Cl.OC_2H_5$. Siedep. 210—212°. Das Ammoniak wirkt also hier mit dem Alkohol wie $NH_4.OC_2H_5$, entsprechend dem $NaOC_2H_5$. Neben diesem Chlorid entsteht in kleiner Menge eine aus Alkohol in Nadeln krystallisirende Verbindung mit dem Schmelzpunkt 230°.

2) Aus diesem Benzyläthoxylchlorid entsteht beim Eintragen in ganz starke Salpetersäure sehr leicht Nitrobenzoësäureäther $C_6H_3 . NO_2 . H . COOC_2H_5$ neben einem Oel, vielleicht eine isomere Verbindung. Der Aether bildet derbe, grosse Krystalle, die bei 44° schmelzen. Kalilauge scheidet aus denselben bei 142° schmelzende Metanitrobenzoësäure ab.

Derselbe Aether konnte leicht aus dem Aethyläther der Benzoësäure auf gleiche Art gebildet werden.

Göttingen, den 18. Juni 1873.

---

230. L. Carius: Ueber Absorption von Ozon in Wasser.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.)

(Eingegangen am 22. Juni.)

In einer frühern Mittheilung [1]) habe ich bewiesen, dass entgegen der Angabe der meisten Chemiker [2]) das Ozon ohne Veränderung in nicht unerheblicher Menge vom Wasser absorbirt wird. Zugleich habe ich bemerkt, dass, weil das Ozon immer nur mit viel Sauerstoff gemischt und auch dieses Gemenge nicht längere Zeit hindurch von constanter Zusammensetzung erhalten werden kann, es gegenwärtig fast unmöglich erscheint, die Absorptionsgrösse des Ozons zu bestimmen, und mich aus diesem Grunde auf Feststellung der genannten Thatsache beschränkt. Eine Mittheilung von Rammelsberg [3]) veranlasst mich indessen, meine Versuche vollständiger zu veröffentlichen.

Da die Darstellung des Ozons auf chemischem Wege für einigermassen exacte Versuche hier fast ausgeschlossen ist, so habe ich dasselbe ausser durch Electrolyse durch electrische Entladung dargestellt, wobei ich mich im Wesentlichen der vortrefflichen Methode von Houzeau, durch sogen. dunkle Electrisation [4]), bedient habe; dieselbe gestattet nicht allein unter Anwendung von reinem Sauerstoff ein sehr ozonreiches Gasgemenge zu erhalten, sondern es ist auch bei Luft die Menge der gebildeten salpetrigen Säure kleiner als bei sichtbarem Ueberschlagen der Funken; und diese Bildung findet nach Houzeau's und meinen eigenen Versuchen gar nicht mehr statt, wenn der Sauerstoff mit etwas Luft (nach Houzeau 6.7 pCt. N) verunreinigt war.

---

[1]) Diese Berichte V, S. 520.

[2]) Nur Soret hat bestimmt angedeutet, dass Ozon im Wasser absorbirbar sei; die mir wohl bekannt gewesene Angabe darüber von Meissner bezieht sich auf nicht sicher reines Ozon, weshalb sie hier nicht in Betracht kam; Rammelsberg erwähnt auch Houzeau, von dem mir indessen eine Angabe über Absorbirbarkeit auch jetzt noch nicht bekannt ist.

[3]) Diese Berichte VI, S. 603.

[4]) *Annales de Chimie et de Physique, 4. série, t. XXII, p.* 150.

Das bei meinen Versuchen verwandte Sauerstoffgas enthielt nur die durch das Auffangen desselben über Wasser unvermeidliche Beimengung von Stickstoff (höchstens etwa 1.2 pCt.). Selbstverständlich wurde auf Reinheit des Sauerstoffs, sowie des als Absorptionsflüssigkeit dienenden Wassers sorgfältiget geachtet und vor dem Beginn jedes Versuches durch längeres Durchleiten von Sauerstoff durch den fertig zusammengestellten Apparat aus diesem und der Absorptionsflüssigkeit die Luft ausgetrieben, und alsdann erst der Gasstrom passend verlangsamt und der Inductionsapparat in Thätigkeit gesetzt. Ich wandte bei allen Versuchen einen Inductionsapparat mit Platin-Unterbrecher an, der bei vier Bunsen'schen Elementen etwa 0."01 lange Funken und dann ein Gasgemenge mit bis zu 3.0 Vol. pCt. Ozon gab; durch Anwendung von nur 3 oder 2 Bunsen'schen Elementen wurde der Gehalt des Gasgemenges regulirt.

Leitet man ein Gas durch eine Flüssigkeit, so entweicht bekanntlich besonders bei nicht sehr hohem Absorptionscoefficienten von vorn herein viel Gas unabsorbirt, und es bedarf eines langen Durchleitens zur Beendigung der Absorption. Im vorliegenden Falle musste die Dauer des Einleitens noch grösser sein, da der Gasstrom stets nur sehr langsam, 1500 CC. in 1 Stunde etwa, sein konnte. Bei dieser Schnelligkeit des Durchleitens war die Sättigung von etwa 80 CC. Flüssigkeit in 3—4 Stunden beendet, was durch einen zweiten Versuch von 4—5 Stunden Dauer bei sonst nahe gleichen Umständen geprüft wurde. Indessen liegt in der möglicherweise noch nicht beendigten Sättigung die grösste Fehlerquelle meiner Versuche, besonders da es schwer ist, den genannten Inductionsapparat auch nur diese Zeiten sicher ohne alle Unterbrechung thätig zu erhalten.

Die Absorption wurde in denselben Cylindern und die Bestimmung des Ozongehaltes des Produktes durch Bunsen'sche Jodtitrirung in derselben Weise ausgeführt, wie ich sie früher schon beschrieben habe. Unmittelbar nach Beendigung jeder dieser Bestimmmungen und während der Entwicklungsapparat ununterbrochen thätig war, wurde von dem Gase aufgefangen und darin in derselben Weise, wie früher angegeben, das Ozon durch Jodtitrirung bestimmt.

Die Hauptfehlerquellen der Versuche liegen in der Unmöglichkeit, den Gasstrom von constanter Zusammensetzung zu erhalten und die Sättigung der Absorption mit Sicherheit zu erreichen; die letztere wird denn auch wohl bedingen, dass ich die Absorptionsgrösse des Ozons wahrscheinlich noch zu niedrig gefunden habe.

Als Beispiele führe ich hier drei Versuchs-Resultate mit ozonhaltigem Sauerstoff von dem beigesetzten verschiedenen Gehalte an Ozon an:

Ozon in 100 CC. Gasgemenge:	100 CC. Flüssigkeit enthalten (neben Sauerstoff) absorbirtes Ozon:	bei:
1) 2.282 CC.	1.346 CC. von 0° und 0m.76	1—2°.5 und 0m.7398 Druck
2) 1.472 „	0.910 „ „ „	1—2°.5 „ 0m.7400 „
3) 1.149 „	0.748 „ „ „	1—2°.5 „ 0m.7395 „

Wie erwähnt können diese Zahlen nicht mit Sicherheit als die wirkliche Absorptionsgrösse des Ozons betrachtet werden, sondern geben diese nur annäherungsweise. Macht man die Annahme, dass sie genau richtig seien, so lässt sich unter der weitern Voraussetzung, dass das Ozon bei der Absorption sich gemäss dem von Bunsen scharf begründeten Gesetz verhielte, nach den von Bunsen [1]) gegebenen Formeln leicht die Absorptionsgrösse für andere Druckkräfte berechnen. Der Druck, unter dem die Absorption eines der Bestandtheile eines Gemenges zweier Gase erfolgt, der partiare Druck desselben, ist $\frac{v}{v+w} . P$, wo v das Vol. des Ozons, w das des Sauerstoffs in 100 Vol. Gemenge und P den Barometerstand bedeutet; ist ferner a die beobachtete Absorptionsgrösse und a' die gesuchte bei dem neuen Druck $\frac{v'}{v'+w'} . P'$, so ist

$$a' = \frac{a . \frac{v'}{v'+w'} . P'}{\frac{v}{v+w} . P}$$

Man erhält so aus der in Versuch 2 gefundenen Absorptionsgrösse als solche für Versuch 1 und 3:

	Berechnet.	Gefunden.
1)	1.410	1.346
2)	0.709	0.748

Der Absorptionscoefficient α eines Gases ist nach Bunsen die vom Flüssigkeitsvol. 1 bei 0m.760 Druck absorbirte Gasmenge; derselbe ist daher:

$$\alpha = \frac{a . 0.760}{b . P . \frac{v}{v+w}},$$

wo a die vom Vol. b absorbirte Gasmenge bedeutet. Nach Versuch 2 findet man so den Absorptionscoefficienten des Ozons für die Temperatur 1—2°.5 zu:

$$\alpha = 0.635.$$

[1]) Gasometrische Methoden S. 187 u. f.

Diese Zahl kann aber aus genannten Gründen nur eine ungefähre Annäherung sein und ist wahrscheinlich zu niedrig.

Es liess sich ohne Weiteres erwarten, dass die Absorptionsgrösse des Ozons mit steigender Temperatur rasch abnimmt, ähnlich wie bei den meisten andern Gasen, nach meinen Versuchen aber auch, dass sie bei mittleren Temperaturen noch sehr wahrnehmbar sein würde. Ich habe, um jeden Zweifel zu lösen, einen Versuch in der oben genannten Weise angestellt und gefunden:

Ozon in 100 CC. Gasgemenge:	100 CC. Flüssigkeit enthalten absorbirtes Ozon:	bei:
1.694 CC.	0.611 CC. von 0^0 und $0^m.76$	$16^0.5$ und $0^m.7358$ Druck.

Einige Versuche zeigten, dass, wie zu erwarten, auch unter Anwendung von ozonhaltiger Luft eine reichlich ozonhaltige Absorption erhalten wird; eine solche enthält aber stets Spuren von Salpetersäure und röthet Lacmuspapier vor der Entfärbung schwach. Dagegen konnte darin keine salpetrige Säure aufgefunden werden, welche unter dem Einfluss der electrischen Entladung gebildet, beim Zusammentreffen mit Wasser also durch das Ozon wohl rasch zu Salpetersäure oxydirt wird. Auch Wasserstoffsuperoxyd konnte ich in einer solchen, 0.4 pCt. Ozon haltenden Flüssigkeit auch nach mehrtägigem Stehen nicht nachweisen.

Die Thatsache der Absorbirbarkeit des Ozons wird ohne Zweifel auch für die grosse Natur von Wichtigkeit sein, und gewiss wird das Regenwasser Ozon aus der Luft absorbiren; dass man aber selbst bei sehr ozonreicher Luft das Ozon im Regenwasser je nachweisen kann, möchte ich fast bezweifeln, da der partiare Druck des Ozons in der Atmosphäre ein so minimaler ist. Sollte endlich eine Absorption von Ozon in Wasser für etwaige praktische Zwecke erfordert werden, so zeigen meine Versuche, dass und wie dieselbe sicher rein dargestellt werden kann [1]). Ich bemerke noch, dass die Anwendung eines Systems von Absorptionsflaschen und eines etwas erhöhten Druckes dabei unbedingt vortheilhaft sein werden.

[1]) Dass das von mir vor etwa Jahresfrist geprüfte käufliche sog. Ozonwasser keine irgend erheblichen Mengen Chlor, unterchlorige oder chlorige Säure enthielt, folgt wohl sicher daraus, dass darin untergetauchtes Blattsilber nicht verändert wurde und keine erkennbar saure Reaction vorhanden war (mit Ausnahme eines von mir auch gerügten Falles); auch gab salpetersaures Silber nur ein ganz unerhebliches Opalisiren der Flüssigkeit, so dass ich, da sich zugleich geringe Spuren von Calcium, Natrium und Schwefelsäure vorfanden, dasselbe aus einer zufälligen unwesentlichen Verunreinigung erklären konnte. Aber allerdings habe ich sogen. Ozonwasser nur jenes eine Mal geprüft, alles Andere ist mir völlig unbekannt geblieben.

231. Br. Radziszewski: Ueber die relative Stellung der Seitenketten in Zincke's Kohlenwasserstoffe.

(Eingegangen am 18. Juni.)

Im 8. Hefte dieser Berichte haben die HH. Kollaritz und Merz eine neue und sehr interessante Bildungsweise der Ketone beschrieben. Unter den in dieser Weise erhaltenen Verbindungen ist es das Benzoyltoluol-Keton, welches insbesondere in Folge seiner Identität mit dem Oxydationsprodukt des Benzyltoluols und seines Verhaltens gegen Natronkalk ein vorzügliches Interesse darbietet. Schon aus den Umstand, dass Benzoyltoluol in Benzol und β-Toluylsäure zerfällt, könnte man schliessen, dass auch das Benzyltoluol der Reihe para (1—4) angehört. Die HH. Kollaritz und Merz haben diese Ansicht nicht ausgesprochen, wahrscheinlich, weil sie bei Anwendung einer so hohen Temperatur und eines so kräftigen Agens wie der Natronkalk, eine Umsetzung der Gruppen vermutheten, was auch nicht ohne Analogie ist. Die Vorsicht in dieser Beziehung ist um so mehr gerechtfertigt, weil Alizarin und Purpurin bei der Oxydation Phtalsäure liefern, welche den letzten Arbeiten Baeyer's gemäss mit Hydrochinon Chinizarin giebt. Aus Chinizarin, Alizarin und Purpurin erhält man Anthracen, welches wiederum, wie es van Dorp erwies, mit Benzyltoluol im Zusammenhange steht. Die Voraussetzung also, dass Benzyltoluol der Reihe meta (1—2) angehört, schien wahrscheinlich zu sein. Die Lösung dieser Frage ist von grosser Bedeutung gerade in Folge des Zusammenhanges zwischen dem Benzyltoluol und dem Anthracen, und desshalb bin ich bereits seit einiger Zeit mit der Untersuchung der relativen Stellung der Seitenketten in Zincke's Kohlenwasserstoffen beschäftigt. Bei dieser Gelegenheit muss ich erwähnen, dass mein Assistent Hr. K. Zaleski bei Wiederholung der Arbeiten Zincke's und insbesondere bei der Darstellung des Diphenylmethans aus gleichen Theilen Chlorbenzyl, Benzol und granulirtem Zink die Entstehung geringer Mengen von Anthracen beobachtete.

Während die HH. Kollaritz und Merz als Ausgangspunkt ein Keton von unbekannter Struktur nahmen und seine Struktur, sowie dessen Identität mit Zinke's Keton zu beweisen suchten, nahm ich ein Keton von bekannter Struktur als Ausgangspunkt und lenkte meine Aufmerksamkeit auf seine Eigenschaften und Oxydationsprodukte. Ich gestehe, dass ich bei der Bildung des Parabenzoyltoluolketons nur einen negativen Beweis zu erlangen hoffte, dass Benzyltoluol nicht der Reihe para angehöre. Die Versuche aber führten mich zu einer anderen Ansicht.

β-Toluylsaures Calcium und benzoesaures Calcium innig gemengt, wurden der Destillation unterworfen. Das durch Fraktionirung er

haltene und gereinigte Produkt erwies sich als ganz reines Parabenzoyltoluol. Dieses Keton $C_6H_5 \cdots CO \cdots C_6H_{4p} \cdots CH_3$ ist eine etwas gefärbte, angenehm riechende Flüssigkeit, von constantem Siedepunkt 310—312° C. Ein Theil dieses Ketons, seit einigen Wochen der Ruhe überlassen, krystallisirt allmählig. Das zu den weiteren Versuchen angewandte Keton war eine Flüssigkeit. 12 Gr. derselben wurden der Oxydation mittelst zweifach chromsauren Kaliums und verdünnter Schwefelsäure ausgesetzt. Schon nach 24stündigem ununterbrochenem Kochen war die ganze Oxydation beendigt. Die erhaltene organische Säure, nach Zincke's Verfahren gereinigt, erwies sich in allen Punkten als identisch mit der Benzoylbenzoesäure. Der Schmelzpunkt, die Löslichkeit, die Krystallisations- und Sublimationsweise, sowie die Analyse des Baryumsalzes, welches der Formel $(C_{13}H_9O_3)_2Ba + 2H_2O$ entspricht, dienen als Kriterien zur Identification dieser Säuren. Es kann hiermit keinem Zweifel unterliegen, dass diese Säure Parabenzoylbenzoesäure und der Kohlenwasserstoff Parabenzyltoluol $C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots C_6H_{4p} \cdots CH_3$ ist.

Um in Betreff der Struktur dieser Art von Kohlenwasserstoffen allgemeinere Schlüsse erlangen zu können, unterwarf ich unter verschiedenen Bedingungen mehr als 100 Gr. des von mir aus Aethylbenzol erhaltenen Kohlenwasserstoffes

$$C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots CH_2 \cdots C_6H_4 \cdots CH_2 \cdots CH_3$$

der Oxydation. Aus den erhaltenen Daten, worüber ich zukünftig Näheres mitzutheilen beabsichtige, ergiebt sich, dass dieser Kohlenwasserstoff hauptsächlich folgende Körper liefert:

1) Parabenzoylbenzoesäure als Hauptprodukt. Höchst wahrscheinlich entwickelt die von mir zur Zeit noch nicht im reinen Zustande erhaltene Säure, $C_6H_5 \cdots CO \cdots CO \cdots C_6H_4 \cdots CO(OH)$, Kohlensäureanhydrid und verwandelt sich in Parabenzoylbenzoesäure, was die Zugehörigkeit meines Kohlenwasserstoffes zur Reihe des Benzyltoluols zur Genüge beweist.

2) Terephtalsäure, welche sich bestimmt, obgleich in verhältnissmässig geringen Mengen dabei bildet.

3) Eine Ketonverbindung von der Formel

$$C_6H_5 \cdots CO \cdots CH_2 \cdots C_6H_4 \cdots C_2H_5$$

oder

$$C_6H_5 \cdots CH_2 \cdots CO \cdots C_6H_4 \cdots C_2H_5,$$

was noch zu ermitteln ist. Diese Verbindung besitzt einen angenehmen, gleichzeitig an Pilze und Bergamottöl erinnernden Geruch. Krystallisirt aus Aether in durchsichtigen rhombischen Krystallen von dem Schmelzpunkt 120° C.

4) Ausserdem Benzoesäure, Kohlensäureanhydrid in grosser Quantität und vielleicht noch andere Verbindungen, die meiner Aufmerksamkeit bis jetzt entgangen sind.

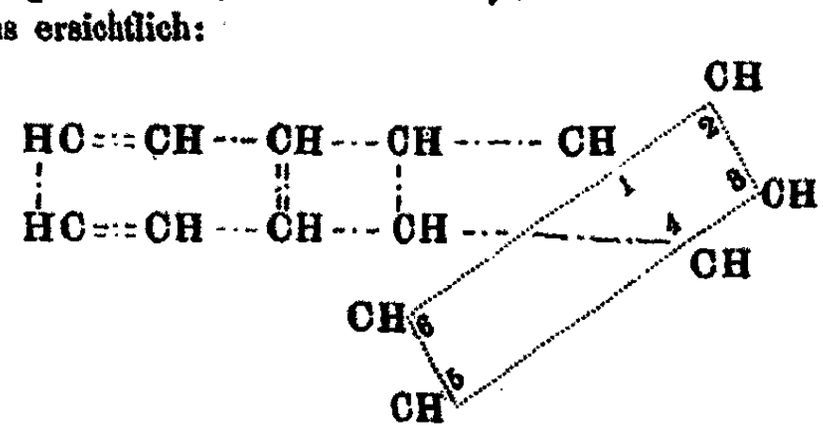
Aus diesen Studien, inclusive der Beobachtungen der HH.,

Kollaritz und Merz, erfolgt, dass die neuen aromatischen Kohlenwasserstoffe zweifellos der Reihe para angehören. Berücksichtigt man diese Beobachtungen und wendet man sie zur Erklärung der Struktur des Anthracens an, so gelangt man zum Schluss, dass dasselbe aus zwei Benzolkernen, welche durch die Gruppe CH - - CH - - vereinigt sind, besteht. Diese Gruppe hält das Benzol einerseits in der Stellung meta, andererseits in der Stellung para, so dass die Struktur des Anthracens sich folgendermassen gestaltet:

$$C_6H_4 \begin{matrix} 1 - - CH - - 1 \\ | \\ 2 - - CH - - 4 \end{matrix} C_6H_4.$$

Es scheint hier an Symmetrie zu mangeln, was in einer so beständigen Verbindung höchst unwahrscheinlich wäre. Man darf aber nicht ausser Acht lassen, dass das Molekül im Raume und nicht auf der Ebene besteht.

Stellt man sich z. B. das Benzol nicht als Sechseck, sondern als Parallelogramm vor, so wird die Symmetrie im Molekül des Anthracens ersichtlich:



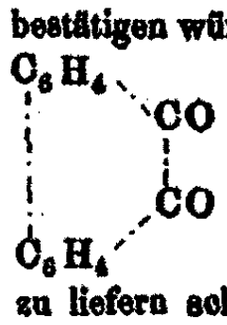
Hydrochinon gehört in die Reihe para (Petersen). Die Hydroxyle des Chinizarins können somit in obiger Formel nur die Stellung 2—5 oder 6—3 einnehmen, was dasselbe ist. Im Alizarin müssten sie die Stellung 6—5 oder 6—2 einnehmen. Diese Formel erweist noch die Möglichkeit einer mit Alizarin isomeren Verbindung, welche dasselbe Anthracen lieferte. Purpurin entspricht der Stellung 6—5—3 und nur dieser Stellung. Die mit ihr isomere Verbindung müsste entweder $(OH)_3$ nicht in einem Kern erhalten oder sich als ein Derivat des Isoanthracens erweisen, dessen Existenz Schmidt an den Tag legte. Endlich haben sowohl Alizarin, Purpurin, wie auch Chinizarin die Hydroxyle in dem Benzolkern, welcher sich der Gruppe CH - - CH in der Stellung 1—4 anschliesst.

Lemberg, am 10. Juni 1873.

232. Br. Radziszewski: Einige Bemerkungen über die Struktur aromatischer Körper.

(Eingegangen am 13. Juni.)

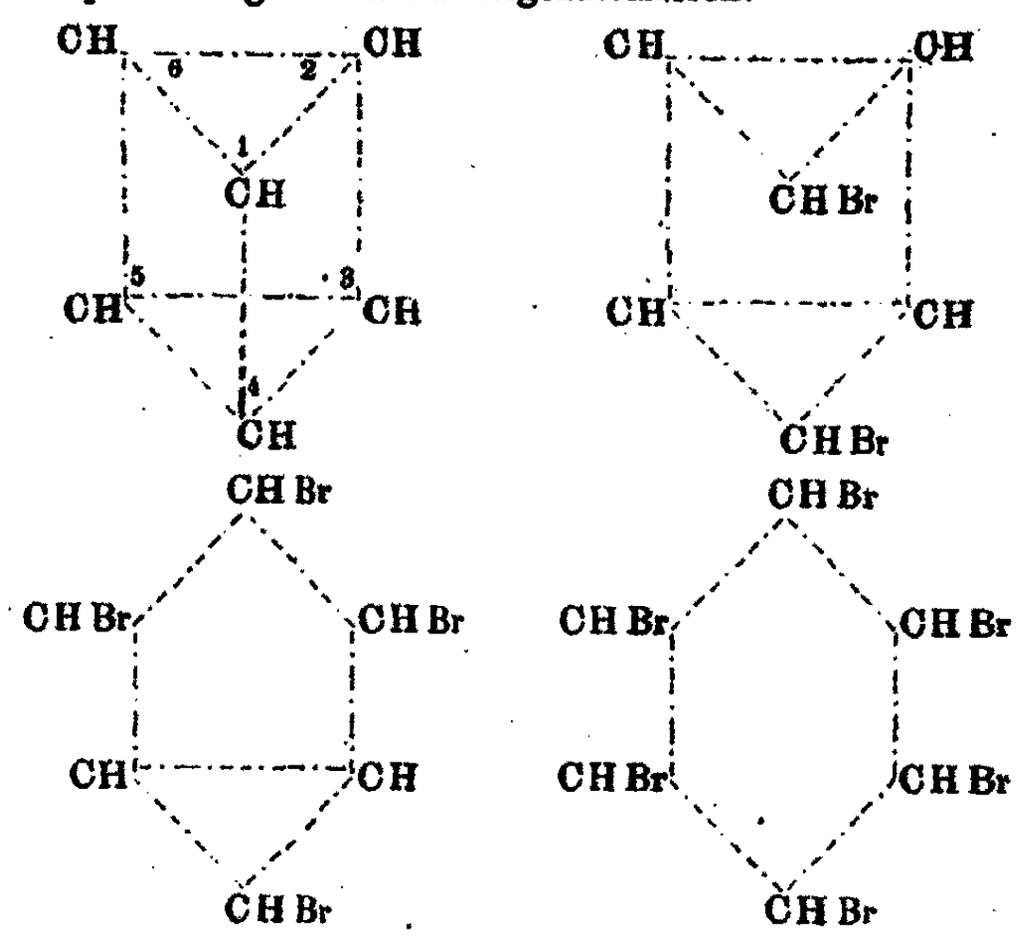
Die letzten Arbeiten von Kekulé, Fittig, van Dorp, Graebe, Baeyer und Anderen haben erwiesen, dass die Gruppe $\overset{|}{C}H \cdots \overset{|}{C}H$ die specielle Eigenschaft besitzt in Chinone überzugehen, das heisst sich in $\begin{matrix} \cdots CO \\ \cdots CO \end{matrix}$ zu verwandeln. Da aber das Benzol selbst auch ein Chinon liefert, so liegt die Frage vor, ob nicht Gründe vorhanden wären, die das Vorhandensein der Gruppe $\overset{|}{C}H \cdots \overset{|}{C}H$ im Benzol bestätigen würden. Indem aber Phenanthren ein Chinon von der Formel



liefert und Stilben unter gewissen Bedingungen Benzil zu liefern scheint, so kann man zum Schluss gelangen, dass die Entstehung der Chinone d. i. doppelter Ketone die unmittelbare Verbindung zweier CH verlangt. Petersen hat nun bewiesen, dass Hydrochinon und somit auch Chinon der Reihe para angehören. Demnach müssen zwei Kohlenstoffe des Benzols, welche die Stelle 1—4 einnehmen, unmittelbar vereinigt sein. Um diesen Bedingungen Genüge leisten zu können, sieht man sich genöthigt das bisher übliche Sechseck entsprechend zu modifiziren. Strecker's Formel, welche *a priori* die Existenz zweier Phenole, zweier Aniline etc. verlangt und welche bei den zwei substituirten Benzolen auf unüberwindliche Schwierigkeiten stösst, entzieht sich der Kritik. Ladenburg's prismatische Formel hingegen, der Entstehungsweise der Chinone entsprechend, widerspricht keiner der bekannten Thatsachen und erklärt in einer einfachen und ungezwungenen Weise viele bis jetzt unaufgeklärte Eigenschaften. Diese Formel erhielt von der kompetentesten Seite zwei höchst wichtige Einwürfe, und zwar: 1) Die Entstehung der Additionsprodukte würde für die Möglichkeit der Spaltung der einfachen Kohlenstoffbindungen unter dem Einflusse der Halogene sprechen — was bekanntlich keine Analogie hat. 2) Der Bildungsmechanismus des Mesitylens aus Aceton lässt sich nicht so einfach erklären wie mittelst der Sechseckformel.

Was den ersten Punkt anbelangt, so muss nicht ausser Acht gelassen werden, dass die Additionsprodukte des Benzols unter speziellen

Bedingungen entstehen (unter dem Einflusse direkter Sonnenstrahlen oder der Wärme). Unter den Bedingungen, unter welchen z. B. Aethylen Aethylenbromid liefert, entstehen Substitutionsprodukte. Viel kräftiger aber scheint mir das Argument zu sein, dass die Lösung der Kohlenstoffbindungen in diesem Falle innerhalb des Moleküls statt hat, was nicht die Entstehung zweier Moleküle zur Folge hat, wie es bei gesättigten Verbindungen geschehen würde. Betreffs des zweiten Punktes kann man im Allgemeinen sagen, dass heutzutage noch keine klaren Ansichten über den Mechanismus der Molekularpolymerisation herrschen. Geht man aber von der Voraussetzung aus, dass Aceton unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel zuerst Allylen $CH_3 - - C \equiv CH$ liefert, welches hierauf der Polymerisation unterliegt, so würde die Entstehung des Mesitylens mit einem prismatischen Kern keine grössere Schwierigkeit als der Uebergang von Acetylen zum Benzol von derselben Struktur bieten. Ich befasse mich in Gemeinschaft mit meinem Freunde Dr. Mizerski, mit der Darstellung von Allylen, um mittelst des Versuches die Bedingungen zu bestätigen, unter welchen Allylen Mesitylen liefern kann. Das Resultat dieser Versuche, welche wir uns vorbehalten, welches es auch sein mag, werden wir nicht versäumen, in kürzester Frist zu veröffentlichen. Ich muss noch erwähnen, dass zwischen dem Prisma und dem Sechsecke ein inniger Zusammenhang besteht, was leicht ersichtlich wird, wenn man dazu entsprechende Modelle anwendet. So z. B. die Bromadditionsprodukte gestalten sich folgendermassen:



Es ist ersichtlich, dass die prismatische Formel nur eine weitere Entwickelung von Kekulé's Sechseck ist. Bezeichnet man mit den Ordnungszahlen die Körperwinkel, so überzeugt man sich mit Leichtigkeit, dass für die Biderivate folgende Reihen zur Geltung kommen:

para = 1—4; 2—3; 6—5;
meta = 1—2; 2—6; 6—1; 5—4; 4—3; 3—5.
ortho = 1—6; 1—3; 4—6; 4—2.

Die Annahme der prismatischen Formel bietet aber folgende Vortheile dar:

1) Erklärt die Bildung der Chinone. Erklärt nämlich, warum das Benzol nicht C_6H_5O giebt, ein einfaches Keton, sondern $C_6H_4O_2$, ein doppeltes Keton.

2) Macht anschaulich, warum am häufigsten neben den Para- auch die Meta- und nicht die Orthoverbindungen entstehen. Die Stellungen 2 und 4 sind nämlich weniger von 1 als die Stellung 3 entfernt.

3) Erweist, dass die Orthoverbindungen in Meta- oder Paraverbindungen und umgekehrt leicht übergehen können; und dass die Meta- in Paraverbindungen oder umgekehrt viel schwieriger übergehen können. (Die früher bekannte Parasulfophenolsäure gehört, wie Petersen zeigte, zu der Ortho-Reihe.)

4) Die Entstehung der Phenakonsäure lässt sich leicht erklären.

5) Macht die materielle Existenz des Moleküls im Raume anschaulicher, und erklärt gleichzeitig einige physikalische Eigenschaften so z. B. den verhältnissmässig grossen Lichtbrechungscoefficienten der aromatischen Flüssigkeiten. Auch die Färbung der Benzolderivate liesse sich leichter mittelst der prismatischen Struktur des Benzolkerns als mittelst des Zusammentreffens des Sauerstoffs oder Stickstoffatoms in einem Punkte erklären.

Unsere heutigen Begriffe über die Gestalt der Atome und Moleküle beruhen überhaupt mehr auf der Intuition als auf positiven Thatsachen. Vielleicht werden die Studien von Gladstone betreffend das Verhalten der Körper gegen das Licht, vereint mit der durch Groth angegebenen Richtung krystallographischer Untersuchungen, uns einen Aufschluss über diese Frage geben. Diese Frage ist für den Fortschritt der Chemie von der höchsten Wichtigkeit. Fasst man nämlich Alles über die chemische Verwandschaft Bekannte zusammen, so sehen wir uns genöthigt folgende Unterschiede zu berücksichtigen: 1) Die Energie, mit welcher die Körper sich mit einander verbinden oder die Verwandtschaftskraft im eigentlichen Sinne des Wortes. 2) Die Valenz der Atome. Diese zwei Grössen treten stets gleichzeitig hervor, die eine kann nicht ohne die andere verstanden werden; und die Verwandtschaftskraft oder die Beständigkeit der entstandenen Verbindungen steht dennoch in keinem geraden Verhältnisse mit der Valenz. So z. B. vereinigen sich die isowerthigen Elemente der Stickstoffgruppe

mit einem und demselben Element mit einer sehr verschiedenen Energie. Es scheint gar keinem Zweifel zu unterliegen, dass die Verwandtschaft im eigentlichen Sinne des Wortes eine Art der Bewegung sei, deren Grösse von der gleichzeitigen Wirkung anderer physischen Kräfte und somit von der Elastizität chemischer Atome abhängig zu sein scheint. Berücksichtigt man die Arbeiten von St. Claire Deville über den unter der Cohaesion und der chemischen Verwandtschaft bestehenden Parallelismus, so gelangt man zu dem Schlusse, dass die Verwandtschaftskraft eine potentielle Wirkung der Cohaesionskraft ist. Zwischen der Cohaesion und der Verwandtschaft lässt sich in der That eine ganze Reihe von Thatsachen (Verbindungen mit dem Krystallisationswasser, Legirungen, Lösungen u. s. w.) in Betracht ziehen, die den scheinbaren Unterschied zwischen Cohaesion und Verwandtschaft moderiren und den Uebergang von einer zur anderen kaum fühlbar machen. Was die Valenz betrifft, so überzeugt uns die für Kekulé's Lehre von der Valenz sprechende Argumentationsgeschichte, dass der Zusammenhang zwischen dem chemischen und physischen Isomorphismus ein inniger oder mit anderen Worten, dass die Valenz eine Erscheinung der Atomform sei. Da die Atome gleichzeitig Gestalt und eine chemische Bewegung besitzen, so müssen folglich Valenz und Verwandtschaftskraft gleichzeitig auftreten. Und so, wie Hauy's Grundsatz von der Abhängigkeit der Krystallform von ihrer Zusammensetzung, durch den Isomorphismus und Polymorphismus nicht geschwächt, sondern im Gegentheil erweitert wurde, wird auch Kekulé's Lehre von der unveränderlichen Valenz der Elemente, durch den Begriff isowerthiger und in gewissen Grenzen polywerthiger Atome, keineswegs alterirt. Die Identität der Form und der Valenz besteht nur in den Identitätsgränzen gewisser bestimmter Bedingungen.

Lemberg, den 11. Juli 1873.

---

233. A. Michaelis: Ueber aromatische Phosphorverbindungen. Zweite Mittheilung.

(Aus dem chem. Laboratorium des Polytechnicums zu Karlsruhe.)

(Eingegangen am 16. Juni.)

Ich habe in einer der letzten Nummern dieser Berichte, die Darstellung und Eigenschaften einer Verbindung $C_6 H_5 Cl_2$, des Phosphenylchlorids beschrieben. Seitdem habe ich diese Verbindung etwas genauer studirt und einige Derivate derselben, welche sich leicht und mühelos daraus erhalten lassen, dargestellt.

Phosphenylchlorid.

Farblose, stark lichtbrechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit,

welche bei 222° (uncorr.) siedet. Der durchdringende an Phosphorwasserstoff erinnernde Geruch derselben scheint mehr einem Zersetzungs-Produkte der Dämpfe derselben mit feuchter Luft, als der Verbindung selbst anzugehören. Spec. Gewicht bei 20° = 1.319. Diese sehr reactionsfähige Substanz verbindet sich leicht mit Chlor, Brom und mit Sauerstoff.

Phosphenyltetrachlorid $C_6H_5PCl_2.Cl_2$.

Phosphenylchlorid erwärmt sich mit trocknem Chlor sofort, so dass mit kaltem Wasser gut gekühlt werden muss, und es bilden sich feine weisse Nadeln, welche rasch zunehmen und die Flüssigkeit in einen Brei verwandeln. Nach längerem Einleiten, häufigem Durchstechen der oberen festen Kruste und Umrühren erhält man eine trockne Masse, welche nur durch überschüssiges Chlor gelb und zwar noch etwas intensiver als Phorphorsuperchlorid, gefärbt erscheint. Durch einen Kohlensäurestrom kann diese Färbung nicht entfernt werden, wohl aber durch Krystallisation aus Phosphorchlorür oder Phosphenylchlorid. Eine Chlorbestimmung ergab aus 0.4588 Gramm Substanz 1.0500 Gramm Ag Cl, entsprechend 56.61 pCt. Chlor:

	Gefunden.	Berechnet.
Cl	56.61	56.80.

Das Phosphenyltetrachlorid schmilzt bei 73° zu einer klaren Flüssigkeit und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Höher erhitzt sublimirt es theilweise unverändert, theilweise zerfällt es in Chlor und Phosphenylchlorid. Mit Wasser zersetzt es sich unter lebhaftem Zischen, indem sich zuerst Phosphenyloxychlorid als ölige Flüssigkeit ausscheidet, welche ihrerseits weiter in Phosphenylsäure sich umsetzt. An feuchter Luft gehen ebenfalls die nämlichen Umsetzungen vor sich.

Diese Verbindung verhält sich also mit Ausnahme ihrer Schmelzbarkeit ganz analog dem Phosphorsuperchlorid.

Phosphenylchlorobromid $C_6H_5PCl_2.Br_2$.

Lässt man unter gutem Abkühlen 1 Mol. Brom. zu 1 Mol. Phosphenylchlorid fliessen, so erhält man ohne irgend welche Gasentwicklung eine feste, trockne, gelbrothe Masse, welche in ihrem Aussehen dem Phosphorsuperbromid sehr ähnlich ist. Diese Verbindung zeichnet sich durch ihre verhältnissmässig grosse Beständigkeit aus. Sie schmilzt erst bei circa 208° zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit, sublimirt aber schon von 130° an völlig unzersetzt in fächerförmig gruppirten gelbrothen Krystallen. Beim Erwärmen nimmt die Verbindung vorübergehend eine dunkelrothe Färbung an. Mit Wasser oder mit Oxalsäure bildet sich nicht allein Phosphenyloxychlorid, sondern auch eine höher siedende bromhaltige Substanz, welche sich mit Wasser in Bromwasser-

stoff und Phosphenylsäure zersetzt. Vermuthlich tritt daher hier eine ähnliche Umsetzung ein, wie sie für PCl_3Br_2 von Geuther[1]) und mir nachgewiesen ist:

$$3\,PCl_3Br_2 + 3\,H_2O = 2\,POCl_3 + POBr_3 + 3\,ClH + 3\,BrH.$$

Zur näheren Untersuchung der Verbindung $C_6H_5PBr_2O$ fehlte mir augenblicklich die nöthige Menge Substanz. Mit genug Wasser setzt sich das Phosphenylchlorobromid in Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Phosphenylsäure um.

Phosphenylchlorotetrabromid $C_6H_5PCl_2.Br_4$.

Diese der Verbindung PCl_3Br_4. (Diese Berichte V, 411) analoge Substanz, bildet sich unter lebhafter Erwärmung, wenn man noch 1 Mol. Brom zu der vorigen Verbindung hinzubringt. Anfangs breiartig erstarrt das Gemisch bald zu einer schön rothen, trocknen Masse. Mit Wasser zersetzt sich dieselbe in Phosphenylsäure, Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und freies Brom[2]).

Phosphenyloxychlorid $C_6H_5PCl_2O$.

Phosphenylchlorid nimmt leicht, besonders beim Erwärmen, Sauerstoff auf, indem sich das betreffende Oxychlorid bildet. Dasselbe ist eine farblose, dickliche Flüssigkeit, welche bei 260° (uncorr.) nicht ganz ohne Zersetzung siedet. Sie hat einen schwachen, an Obst erinnernden, durchaus nicht unangenehmen Geruch. Ihr spec. Gewicht bei 20° ist = 1.375. Mit Wasser zersetzt sie sich, bei weitem langsamer als Phosphoroxychlorid, in Salzsäure und Phosphenylsäure. Eine Chlorbestimmung ergab aus 0.4822 Gramm Substanz, 0.7033 Gramm AgCl, entsprech. 36.08 pCt. Chlor:

Gefunden.	Berechnet.
Cl = 36.08	36.41.

Die nämliche Verbindung wird durch Zersetzung von Phosphenyltetrachlorid durch Oxalsäure erhalten.

Die Siedepunktsdifferenz zwischen Phosphenyloxychlorid und Phosphenylchlorid 260—222 = 38° ist nahezu dieselbe wie zwischen Phosphoroxychlorid und Phosphorchlorür 110—78 = 32°[3]).

Phosphenylsäure $C_6H_5PO(OH)_2$.

Diese sehr schöne Verbindung ist das Endprodukt der Zersetzung

---

[1]) Jahresb. f. 1870, 277.

[2]) Bekanntlich erstarrt ein Gemisch von PCl_3 und Brom sofort durch einen Krystall von PCl_3Br^2; ein solches Erstarren wird durch die entsprechende Phenylverbindung nicht bewirkt.

[3]) In meiner ersten Mittheilung sprach ich die Vermuthung aus, dass die weisse, feste Substanz, welche sich aus Phosphenylchlorid an der Luft, bildet Phosphenyloxychlorid sei; dieselbe besteht aber aus einem Gemenge von Phenylphosphoriger und Phenylphosphorsäure.

aller beschriebenen Derivate des Phosphenylchlorids durch Wasser. Fügt man zu Phosphenyltetrachlorid nicht zuviel Wasser, so erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Brei von Krystallen dieser Säure. Sie ist einigemale aus Wasser umkrystallisirt völlig rein und bildet dann perlmutter- bis glasglänzende schneeweisse Blättchen, welche mit dem Gypsspaltungsstückchen viel Aehnlichkeit haben. Sie schmilzt bei 158° zu einer farblosen Flüssigkeit; höher erhitzt zersetzt sie sich unter Schwärzung. In Wasser und in Alkohol löst sie sich leicht, ist aber an der Luft vollkommen beständig.

Das Silbersalz $C_6H_5PO(OAg)_2$ bildet sich, wenn man die Lösung der Säure mit salpetersaurem Silber versetzt und vorsichtig Ammoniak hinzufügt, als weisser, sehr voluminöser Niederschlag, welcher auch nach dem Trocknen noch äusserst leicht ist. Eine Silberbestimmung ergab aus 0.4106 Grm. Substanz 0.3161 Grm. AgCl entsprechend 57.92 pCt. Silber:

	Gefunden.	Berechnet.
Ag	57.92	57.95.

Dieses Salz ist in Wasser etwas, aber sehr schwer löslich, leicht löslich dagegen in Salpetersäure und in Ammoniak.

Die Phosphenylsäure oder Benzolphosphorsäure wird sich ähnlich, wie die Benzolsulfonsäure nitriren, amidiren etc. lassen und so für sich der Ausgangspunkt einer neuen Reihe von Verbindungen sein.

Karlsruhe, d. 14. Juni 1873.

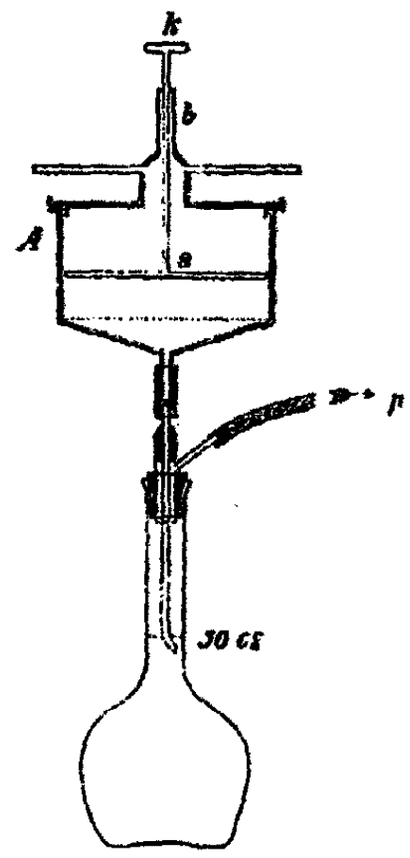
---

234. Arnold Heintz: Ueber Dampfpressfilter.

(Eingegangen am 17. Juni).

Nachstehend skizzirter Apparat bietet im Princip nichts Neues; er combinirt nur die Wirkung des Filtrirens mittelst der Luftpumpe, des Pressens und des Auslangens durch Dämpfe, leistet in Schnelligkeit und Intensität der Auswaschung, verbunden mit grosser Concentration des Filtrates gute Dienste und eignet sich zum Ausziehen breiiger, fleischiger und ähnlicher Substanzen. Das Wesentliche ist die in leichtem Messinguss ausgeführte Extractionskapsel *A*. Ein starkes, fein gelochtes Sieb („Centrifugenblech") liegt hohl über dem zur Mitte sich senkenden Boden und trägt die auszudämpfende Masse, welche mit dem beweglichen Stempel *s* ausgepresst wird, indem man auf den Holzknopf *k* kräftig drückt. Die Führung der Stempelstange durch *b* vertritt die Stopfbüchse. Ist der Apparat gefüllt, so wird der Deckel fest aufgeschraubt; derselbe ist mit zwei Röhren versehen. Durch das eine tritt der Dampf ein, mit welchem man auszulaugen beabsichtigt (Wasser, Alkohol, Benzol etc.); durch das andere wird

entweder abwechselnd mit der Dämpfung oder gleichzeitig Luft einsaugt; im letzteren Falle erhält man eine Art von „Nebeldecke". Das Abzugsrohr steht mit dem zu kühlenden Sammelgefäss und der Luftpumpe *p* in Verbindung.



In der Skizze ist der Apparat so gezeichnet, wie ich ihn zur Extraction von Rübenbrei angewendet habe behufs polarimetrischer Zuckerbestimmung der Rüben (nicht zu verwechseln mit der gebräuchlichen Saftpolarisation). Dampf, der — condensirt — im Sammelgefäss z. B. 40 CC. einnahm, hatte so ausgelaugt, wie sonst nur die etwa zehnfache Menge heissen Wassers bezgl. Alkohols [1]). So erhält man, nachdem von einer gewogenen Rübenbreimenge ein erheblicher Theil des Saftes im Apparat abgedrückt ist, und man hierauf abwechselnd ausdämpft und nachpresst, ein so concentrirtes Filtrat, dass die endlichen Resultate der Polarisation viel genauer sind als bei der bisher von Jicinski befolgten Methode. Bekanntlich empfahl der Genannte die directe Zuckerbestimmung der Rüben [2]). Die weiteren Details sowie die mit dem Apparate ausgeführten Versuche glaube ich als von zu speciellem Interesse hier übergehen zu müssen, um sie in einem Fachjournal zu veröffentlichen. — Die Rohrverbindung zwischen Messingkapsel, Sammelkölbchen und (Bunsen'scher) Luftpumpe ist mit Kautschuk gedichtet, das (engere) Filtratrohr innerhalb des

[1]) Siehe auch Fresenius, Zeitschr. für analyt. Chemie. 1870. S. 476.

[2]) Dingler's Pol. Journ. 1872, Bd. 4. S. 387 und böhm. Zeitschrift für Zuckerindustrie 1873. Märzheft. Siehe auch Scheibler, Zeitschr. f. Rübz. Ind. 1873, S. 456.

(weiteren) zur Pumpe führenden Röhrenstückes[1]), so dass diese doppelte Rohrverbindung noch mit Bequemlichkeit in den nur 9 Mm. weiten, mit Marke versehenen Hals des Sammelkölbchens eingesetzt wird. — Die Luftpumpe bleibt während der ganzen Operation in Thätigkeit.

Die Apparate habe ich — die Kapsel zu besserer Haltbarkeit in Messing ausgeführt — von dem Mechaniker Hrn. Kuhlo in Stettin anfertigen lassen, durch welchen sie bezogen werden können.

Mit entsprechenden maschinellen Aenderungen dürfte die beschriebene Combination auch in grösserem Massstab sich brauchbar machen lassen.

Correspondenzen.

235. A. Henninger, aus Paris 25. Juni 1873.

Academie, Sitzung vom 9. Juni.

Hr. Cahours hat einige weitere Derivate des normalen Propylalkohols dargestellt.

Berylliumpropyl, bereitet durch Erhitzen von Quecksilberpropyl mit Beryllium auf 130°, bildet eine farblose, bei 244—246° siedende Flüssigkeit; an der Luft verbreitet es, ohne sich zu entzünden, weisse Nebel. Es wird bei — 17° nicht fest; Wasser zersetzt es lebhaft unter Gasentwicklung und Abscheidung von Beryllerdehydrat.

Berylliumäthyl gleicht dem vorhergehenden und siedet bei 185—188°.

Kieselsäurepropyläther $Si(OC_3H_7)_4$ bildet sich wie die entsprechende Aethylverbindung, wenn man Propylalkohol langsam zu Siliciumchlorid setzt; er siedet bei 225—227° und besitzt bei 18° eine Dichte von 0.915; Wasser zersetzt ihn langsam unter Abscheidung von Kieselsäurehydrat. Erhitzt man den Aether mit Siliciumchlorid auf 160—170°, so erhält man, je nach den angewendeten Proportionen der beiden Substanzen, das Monochlorhydrin oder Dichlorhydrin des Kieselsäurepropyläthers. Das Monochlorhydrin $Si(OC_3H_7)_3Cl$ stellt eine farblose, bei 268—210° siedende Flüssigkeit dar, deren Dichte 0.980 ist; es entsteht nach der Gleichung:

$$3[Si(OC_3H_7)_4] + SiCl_4 = 4[Si(OC_3H_7)_3Cl].$$

Das Dichlorhydrin $Si(OC_3H_7)_2Cl_2$ bildet eine farblose Flüssigkeit von ätherischem, schwach stechendem Geruch, welche bei 185—188° siedet und die Dichte 1.028 besitzt.

---

[1]) Aehnlich Carmichael, Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chemie. 1871. Seite 88.

Borpropyl $Bo(OC_3H_7)_3$, aus normalem Propylalkohol und Chlorbor erhalten, siedet bei 172—175° und besitzt bei 16° die Dichte 0.867.

Propylallophanat $C_5H_{10}NO_3$ nach der Methode von Hofmann, durch Erhitzen von Propylalkohol mit überschüssigem Harnstoff dargestellt, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, welche sich in kaltem Wasser wenig auflösen, in heissem Wasser und in Alkohol dagegen leicht löslich sind. Es schmilzt zwischen 150 und 160°. Wendet man umgekehrt einen Ueberschuss von Propylalkohol an, so entsteht Propyluräthan $C_4H_9NO_2$; dasselbe bildet lange, glänzende, bei 52—53° schmelzende Prismen, welche sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösen; es siedet bei 194—196°

Hr. P. P. Dehérain legt der Academie seine Untersuchungen über die Absorption des Stickstoffs durch Ackererde vor; ich habe darüber schon berichtet.

Hr. J. N. Lockyer hat die Spectra, welche die Haloïdverbindungen der Metalle in dem Inductionsfunken geben, einer vollständigen Untersuchung unterworfen, auf die ich jedoch nicht näher eingehen kann; ich will nur einige der Schlussfolgerungen erwähnen. Nach Hrn. Lockyer besitzen auch die zusammengesetzten Körper charakteristische Spectra; während jedoch die Spectra der Elemente Linien-Spectra sind, bestehen die der zusammengesetzten Körper aus gestreiften Bändern. Die grössere Einfachheit der Linien- oder Band-Spectra entspricht der grösseren Entfernung der Moleküle, die grösste Complexität (continuirliches Spectrum) der grössten Annäherung derselben. Da die Hitze, welche zur Verflüchtigung einer Substanz nöthig, dieselbe mehr oder weniger dissociirt, so enthalten die Spectren gewöhnlich Linien und Bänder; die letzteren verschwinden mehr und mehr, wenn die Temperatur steigt.

Hr. Prunier legt seine Arbeit über das Aethylacetylen, und Hr. Chojnacki über das Phenylallyl vor; ich werde darauf weiter unten zurückkommen.

Hr. E. Demarçay beschreibt die Verbindungen des Titanchlorids $TiCl_4$ mit einer grossen Reihe von Aethern (essigsaures, buttersaures, valeriansaures, capronsaures, benzoësaures, oxalsaures, bernsteinsaures Aethyl; essigsaures, valeriansaures Amyl, benzoësaures Methyl). Die Verbindungen mit den Aethern der einbasischen Säuren gehören drei Reihen an (E = Aether):

$$(TiCl_4)_2, E; \quad TiCl_4, E; \quad TiCl_4, E_2;$$

für die Aether der zweibasischen Säuren existiren ebenfalls drei Reihen (E = Aether):

$$(TiCl_4)_4, E; \quad (TiCl_4)_2, E; \quad TiCl_4, E.$$

Man erhält die Körper der ersteren Reihe, indem man den Aether tropfenweise zu der berechneten Menge Titanchlorid hinzusetzt; zur

Darstellung der Verbindungen der beiden anderen Reihen löst man die der ersten in der berechneten Menge Aether auf. Alle diese Körper sind fest, gelb, krystallinisch und nicht flüchtig; sie schmelzen theils im Wasserbade, theils erst bei höherer Temperatur; durch Erhitzen ersetzt, lassen sie als Rückstand eine kohlige Masse, während eine Flüssigkeit überdestillirt, welche theilweise erstarrt.

Titanchlorid verbindet sich auch direct mit Säurechloriden (Chlorbenzoyl).

Hr. Demarcay betrachtet diese Körper als Verbindungen von Chlorhydrinen der Titansäureäther mit Säurechloriden; den mit Aethylacetat erhaltenen Substanzen giebt er folgende Constitution:

$$(Ti\,Cl_4)_2\,(C_2H_5O\,.\,C_2H_3O = Ti\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl_3\end{matrix}\right., Ti\,Cl_4, C_2H_3O\,.\,Cl,$$

$$Ti\,Cl_4, C_2H_5O\quad C_2H_3O = Ti\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl_3\end{matrix}\right., C_2H_3O\,.\,Cl,$$

$$Ti\,Cl_4\,(C_2H_5O\,.\,C_2H_3O)_2 = Ti\left\{\begin{matrix}(OC_2H_5)_2\\Cl_2\end{matrix}\right., (C_2H_3O\,.\,Cl)_2.$$

Als Stütze dieser Ansicht führt er an, dass sich das bekannte Trichlorhydrin $Ti\left\{\begin{matrix}OC_2H_5\\Cl_3\end{matrix}\right.$ direct mit Säurechloriden und Titanchlorid verbindet. Die Sulfide und Sulfhydrate der Alkoholradicale verhalten sich gegen Titanchlorid genau so wie der Aethyläther.

Hr. T. L. Phipson giebt den Namen Phenocyanin einem blauen Stoff, der sich aus Phenol unter dem gleichzeitigen Einflusse von Ammoniak und Sauerstoff bildet. In festem Zustande bildet es eine dunkelblaue Masse mit kupferigen Reflexen, die sich in Alkohol, Benzin und Ammoniak, dagegen nicht in Wasser löst. Sie ist schmelzbar und verflüchtigt sich theilweise unter Entwicklung purpurner Dämpfe. Säuren färben sie roth; Zink entfärbt die saure Lösung, und die Farbe erscheint wieder an der Luft nach Zusatz von Ammoniak. Die Zusammensetzung dieser Substanz entspricht nach Hrn. Phipson wahrscheinlich der Formel

$$C_6H_5NO \text{ oder } C_6H_7NO_2.$$

Academie, Sitzung vom 16. Juni.

Hr. Berthelot theilt der Academie seine Bestimmungen der Verbrennungswärme der Ameisensäure mit. Die angewandte Säure schmolz bei $+8.6^0$; die Auflösung der festen Säure in Wasser ist von der Wärmetönung -2.35 Cal. begleitet; die der flüssigen Säure entwickelt $+0.076$ Cal. Die Neutralisation der Säure mit Kali entwickelt $+13.07$ Cal.

Hr. Berthelot hat nun die Wärmetönung bei der Zersetzung der Ameisensäure durch concentrirte Schwefelsäure gemessen und daraus die Tönung bei der Spaltung in Kohlenoxyd und Wasser

berechnet. Die Zersetzung der Ameisensäure durch Schwefelsäure geht Anfangs schon in der Kälte leicht von Statten, verlangsamt sich jedoch nach kurzer Zeit und wird erst nach ungefähr 24 Stunden vollständig, d. h. nach einer Zeit, welche für calorimetrische Bestimmungen viel zu lang ist; es entwickelt sich dabei reines Kohlenoxyd. Hr. Berthelot hat die Reaction in einem geschlossenen Apparat aus Platin vor sich gehen lassen und die ganze Vorrichtung in das Calorimeter eingetaucht. Das entwickelte Gas tritt aus dem Apparate aus, nachdem es die Temperatur des Calorimeters angenommen, und wird gemessen; nach 10—15 Minuten wird die Temperaturerhöhung beobachtet und der Reaction durch Vermischen des Inhalts des Platinapparates mit dem Calorimeterwasser ein Ende gesetzt und die neue Temperaturerhöhung ebenfalls beobachtet. Die entwickelte Gasmenge giebt das Gewicht der zersetzten Ameisensäure. Aus diesen Versuchen folgt für Zersetzung von CH_2O_2 zu $CO + H_2O$ in der Kälte die Wärmetönung + 1.38 Cal. oder umgekehrt, bei der Bildung der Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Wasser wurden 1.38 Cal. absorbirt. Berechnet man hieraus die Verbrennungswärme der Ameisensäure, so erhält man 68—70 Cal. Hr. Berthelot hat diese Grösse auch direct ermittelt und ist dabei zu einer anderen Zahl als Hr. Thomson (diese Berichte Bd. V S. 957) gelangt. Hr. Berthelot oxydirt die Ameisensäure im Calorimeter in der Kälte und bei Gegenwart von Kaliumcarbonat mit Kaliumpermanganat, fügt darauf Schwefelsäure und einen kleinen Ueberschuss Oxalsäure hinzu und oxydirt endlich letztere mit titrirter Kaliumpermanganat-Lösung. Es sei mir erlaubt, die Versuche zur der Bestimmung der Wärmeconstanten der Oxalsäure und des Permanganats zu übergehen und nur anzufügen, dass

$C_2H_2O_4$ (gelöst) + $O = 2CO_2$ (gelöst) + H_2O : 73.7 Cal.

entwickelt; und ferner

$C_2H_2O_4$ (fest) + $O = 2CO_2$ (gasförmig) + H_2 (flüssig) : 60.2 Cal.

entwickelt. Andererseits ist die Produktion von O_5 aus $Mn_2O_8K_2$ bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Schwefelsäure von der Wärmetönung + 46.9 Cal. begleitet, d. i. 9.38 Cal. für jedes Atom Sauerstoff.

Mit Zugrundelegung dieser Zahlen berechnet Hr. Berthelot die Verbrennungswärme der Ameisensäure die Zahl + 69.9 Cal., ein Resultat, welches mit dem Obigen übereinstimmt.

Hr. H. Gal hat die in dem Handel unter dem Namen Alan-Gilan oder Hilan-Hilan bekannte Essenz, welche von der Blüthe eines Baumes der Familie der Annonaceen, von der *Unona odoratissima* abstammt, untersucht. Dieses sehr theure Produkt (2500 Franken per Kilogr.) besitzt bei 0.15° eine Dichte von 0,980; es destillirt, ohne kohligen Rückstand zu lassen, zwischen 160 und 300°; eine

Schicht von 5 Ctm. Länge dreht die Polarisationsebene um 14° nach links. Kalilauge verseift die Essenz theilweise unter Bildung von benzoösaurem Kalium; der nicht angegriffene Theil besitzt keinen regelmässigen Siedepunkt; er besteht aus sauerstoffhaltigen Produkten, die noch nicht näher untersucht sind.

Hr. Quinquaud benutzt zur Berechnung der Menge Hämoglobin des Blutes die Bestimmung des Sauerstoffs des an der Luft geschüttelten Blutes nach der Methode von Schützenberger und Risler. Er zeigt, dass die so erhaltenen Resultate mit den aus der Eisenmenge des Blutes erhaltenen übereinstimmen. Die HH. Ch. Lauth und Baubigny lassen einen *pli cacheté*, welchen sie deponirt hatten, öffnen. Derselbe beschreibt ein neues Verfahren zur Gewinnung von Anilingrün ohne Jod durch Einwirkung, bei Gegenwart eines Alkalis, des Methyläthers einer Mineralsäure, Schwefelsäure-, Salpetersäure-, Phosphorsäure-Methyläthers auf Anilinviolett. Sie geben dem Metylnitrat den Vorzug, welches schon bei ziemlich niedriger Temperatur reagirt.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 20. Juni.

Hr. L. Prunier hat Aethylen und Acetylen direct verbunden, indem er das Gasgemenge durch ein zur beginnenden Rothgluth erhitztes Rohr leitete. Der Kohlenwasserstoff C_4H_6, welcher sich hierbei bildet, verbindet sich mit 4 At. Brom zu dem Tetrabromid $C_4H_6Br_4$, welches bei 113—115° schmilzt; dasselbe scheint daher mit dem Tetrabromid, welches Hr. Caventou aus den durch Compression des Leuchtgases condensirten Kohlenwasserstoffen und Ihr Correspondent durch Reduction des Erythrits erhalten hat, identisch zu sein.

Hr. C. Chojnacki hat beim Erhitzen von Benzol und Jod- oder Bromallyl mit etwas Zink auf 100° eine geringe Menge eines bei 155° siedenden Kohlenwasserstoffs erhalten, der nach der Analyse Allylbenzol $C_6H_5.C_3H_5$ ist.

Hr. Bourgoin kommt auf die Produkte der Einwirkung des Broms auf Bernsteinsäure zurück; neben Bibrombernsteinsäure entsteht, wie schon früher angegeben, eine isomere Säure, welche Hr. Bourgoin, ebenso wie Hr. Franchimont, als verschieden von der Isodibrombernsteinsäure Kekulé's hält. Das Silbersalz dieser Säure explodirt sehr häufig beim Erhitzen und giebt Silber, Kohle, Bromwasserstoff und Kohlensäure

Ferner enthält das Rohprodukt eine gewisse Menge Oxymaleïnsäure und eine Brommaleïnsäure.

Hr. Friedel legt der Gesellschaft eine Arbeit des Hrn. Crafts über die Titration des Eisens mittelst Natriumhyposulfit vor. Hr. Crafts hat genau die Bedingungen studirt, unter denen man arbeiten

muss, um genaue Resultate zu erhalten; dieselben stimmen im Wesentlichen mit denen, welche Landolt früher anempfohlen hatte, überein.

Die HH. Ch. Friedel und R. D. Silva kommen auf die durch Oxydation des Pinacolins entstehende Säure $C_5 H_{10} O_2$, der sie den Namen Pinalinsäure gegeben hatten, zurück. Hr. Butlerow hält die Säure für identisch mit der Trimethylessigsäure, welche er aus Trimethylcarbinol synthetisch dargestellt hat, und welche nach ihm bei 34—35° schmilzt und bei 161° siedet. Trotz vieler Versuche ist es den HH. Friedel und Silva nicht gelungen, einen so hohen Schmelzpunkt zu erhalten; die Behandlung mit Phosphorsäureanhydrid in der Kälte veränderte den Schmelzpunkt nicht; in der Hitze tritt Zersetzung ein unter Bildung von Kohlenwasserstoffen und eines ätherischen Produktes. Durch fractionirte Krystallisation ging der Schmelzpunkt auf 30°; der Siedepunkt liegt bei 163°. Die flüchtigste Portion der rohen Säure enthält eine sehr geringe Menge Essigsäure.

Von den Salzen wurden folgende untersucht: Natriumsalz, kleine nicht zerfliessliche Blättchen. Kaliumsalz, zerfliessliche Blättchen. Silbersalz, wenig lösliche, an dem Lichte sich schwärzende Schuppen. Calciumsalz $(C_6 H_9 O_2)_2 Ca + 4H_2 O$ und Baryumsalz $(C_5 H_9 O_2)_2 Ba + 5H_2 O$; feine Nadeln. Das Kupfersalz $(C_5 H_9 O_2)_2 Cu + H_2 O$ ist charakteristisch; es bildet einen schön grünen, fast unlöslichen Niederschlag, der sich in Alkohol löst und daraus in grünblauen Nadeln krystallisirt, welche Krystallwasser und Alkohol enthalten; Wasser zersetzt es ziemlich leicht unter Bildung eines blauen basischen Salzes.

Die Säure entsteht fast in theoretischer Menge bei der Oxydation des Pinacolins; sie ist wahrscheinlich mit der Trimethylessigsäure identisch, und ihr Schmelzpunkt wird durch eine geringe Verunreinigung, welche nicht entfernt werden kann, etwas herabgedrückt.

Die Verfasser sind der Ansicht, dass das Pinacon und das Pinacolin die aus der Acetonformel normal abgeleitete Constitution besitzen, und dass eine Umlagerung erst bei der Oxydation des Pinacolins zu Trimethylessigsäure stattfindet. Es ist in der That nicht wahrscheinlich, dass eine so ruhige Reaction wie die Hydrogenation des Acetons eine Atomumlagerung bewirkt, während dies bei einer Oxydation eher anzunehmen ist.

---

236. R. Gerstl, aus London den 30. Juni.

R. Warrington hat schon vor längerer Zeit beobachtet, dass Tricalciumphosphat durch Kochen mit Wasser zersetzt wird. Gegenwärtig theilt er Näheres hierüber mit. Das zu den Versuchen ge-

nommene Phosphat wurde durch Vermischen von Chlorcalciumlösung mit einer Lösung von Dinatriumphosphat, der ein Aequivalent Ammoniak zugegeben worden ist, bereitet. Von dem gut ausgewaschenen, aber nicht getrockneten Niederschlage wurde eine kleine Menge — ungefähr 2—4 Gr. trockenem Salze entsprechend — zwei Stunden lang in einem Liter Wasser gekocht, die Lösung decantirt, das Phosphat wieder mit einem Liter Wasser zwei Stunden gekocht, und dieses successive Behandeln mit Wasser mehrmals wiederholt.

Der erste Auszug war entschieden sauer und, wenn auf Kalk und Phosphorsäure quantitativ analysirt, enthielt nicht genug Kalk, um das Monocalciumsalz zu bilden. Die Menge der Phosphorsäure in diesem ersten Auszuge entsprach einer Löslichkeit von 1 Tricalciumsalz in 465l Wasser. Nach zwanzigstündigem Kochen, wobei das Wasser alle zwei Stunden gewechselt wurde, enthielt der Auszug äusserst wenig Phosphorsäure.

In einer Reihe von Experimenten wurde Tricalciumphosphat 20 bis 50 Stunden lang gekocht und der zurückgebliebene Rückstand analysirt. Die für Kalk und Phosphorsäure gefundenen extremen Zahlen stehen zu denen des Apatits wie folgt:

	Apatit.	Gekochtes Phosphat		
		Niedrigster Kalkgehalt.	Höchster Kalkgehalt.	Mittel von 6 Anal.
10 CaO	56.79	56.20	56.93	56.60
$3 P_2 O_5$	43.21	43.80	43.07	43.50
	100.00	100.00	100.00	100.00

Im Laufe des fortgesetzten Kochens wurde etwas Alkali aus dem Glase ausgezogen; dass aber dies keine wesentliche Rolle in der Zersetzung des Phosphates spielt, zeigte sich bei einem in einem silbernen Becher vorgenommenen Versuche — nach 29stündigem Kochen enthielt das bleibende Phosphat 56.43 Kalk und 43.57 Phosphorsäure.

Das constitutionelle Wasser wurde in drei Fällen 1.96 bis 2.20 für 100 Theile gefunden. Stellt man sich Fluor- und Chlorcalcium in Apatit durch ein Aequivalent Kalkhydrat ersetzt vor, so würde Apatit 1.79 pCt. Wasser enthalten. Somit dürften die analytischen Zahlen für das gekochte Phosphat auf die Formel

$$3\,[Ca_3\,P_2\,O_3]\,Ca\,O\,H_2\,O$$

zurückführbar sein. Doch zögert Verfasser, den Schluss zu ziehen, dass das Endresultat der Einwirkung von Wasser auf Kalkphosphat hydrirter Sauerstoff-Apatit (*hydrated oxygen apatite*) sei, da die Kochversuche sich auf keine längere Dauer als 50 Stunden erstreckten, und die Einwirkung des Wassers unter gewöhnlichem Drucke, nach

den ersten Abkochungen, eine sehr schwache wird. Das gekochte Phosphat enthielt auch etwas Kohlensäure, aber es war in keinem Falle auch nur halb so viel als erforderlich, um das Kalkhydrat der obigen Formel in Carbonat zu verwandeln. Es ist aber nicht unwahrscheinlich, dass durch Einwirkung von Wasser, welches Fluoride und Chloride enthält, unter höherem Druck und Wärmegrade auf phosphorsauren Kalk echter Apatit gebildet würde.

Verfasser glaubt, dass Tricalciumphosphat auch durch kaltes Wasser zersetzbar sei, wenngleich viel langsamer als durch kochendes. Die Löslichkeit des Tricalciumsalzes in kaltem Wasser, oder vielmehr die Menge der Phosphorsäure, die es an das Wasser abgiebt, scheint von dem gegenseitigen Verhältnisse zwischen Phosphat und Wasser abhängig zu sein, und auch von dem Maasse, in welchem das Phosphat bereits der Einwirkung von Wasser ausgesetzt gewesen ist. Das Tricalciumsphosphat hat keine definitive Löslichkeitszahl, — jeder Untersucher kommt in dieser Beziehung zu verschiedenen Resultaten.

Da alle Kalkphosphate, die minder basisch als Apatit sind, in Gegenwart von Wasser nicht stabil zu sein scheinen, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass viele natürliche Phosphate, die gegenwärtig als Tricalciumsalze angesehen werden, bei näherer Untersuchung sich als mehr basische Constitutionen erweisen dürften.

Mayer und Wright haben einige Reactionen von Morphinderivaten untersucht. Erhitzt man salzsaures Apomorphin mit Ueberschuss von Aetzkalilösung, so löst sich die anfangs niedergehende Base wieder, und die Lösung bräunt sich rasch durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft.

Durch Schütteln mit Aether, nach vorangegangenem Ansäuern mit Salzsäure, wird ein eigenthümlicher Farbstoff ausgezogen, der dem Aether eine schöne purpurviolette Farbe ertheilt. Diese Färbung mag als gute qualitative Probe für Apomorphin angesehen werden. Durch Schütteln der aetherischen Lösung mit Alkalien sondert sich eine grasgrüne wässerige Schichte ab, aus welcher Salzsäure indigoblaue Flocken niederschlägt, die unlöslich sind in Wasser und Säuren, aber löslich in Alkalien (mit grüner Farbe), in Ammoniaksalze enthaltendem Wasser (lichtblau), in Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Chloroform (mit verschiedenen Nuancen von Purpur und Violett).

Sonderbar sind die Variationen in der Färbung, die gleiche Mengen des Körpers in gleichen Volumtheilen der verschiedenen Lösungsmittel hervorbringen.

Die analytischen Zahlen des gereinigten blauen Niederschlages führen zur Formel $C_{13} H_{34} N_2 O_7$. Der Körper bildet weder mit Säuren noch mit Basen Salze. Die neutrale ammoniakalische Lösung,

erhalten durch Zusatz von wässerigem Ammoniak und einige Tage langem Stehenlassen der Flüssigkeit über Schwefelsäure, giebt keine Niederschläge mit Silbernitrat, Bleiacetat, Bariumnitrat u. s. w., wohl aber einen dunkelbraunen mit Quecksilberchlorid; der Niederschlag enthält Chlor und viel Quecksilber, — er ist wahrscheinlich eine Mischung von Calomel und Quecksilbersalz irgend eines Oxydationsproduktes.

Diapomorphin und Deoxymorphin geben, wenn ähnlich behandelt, gleichfalls diesen blauen Körper; aber keines der Monomorphinderivate, noch auch der Abkömmlinge der „Tetra"-Reihe [1]) ist fähig ihn zu liefern.

Die Monomorphinabkömmlinge (Hydrochlorate) zerfallen, wenn allmälig auf 150°—160° erhitzt, und liefern, wenn mit Aetzkali versetzt und destillirt, kleine Mengen Methylamins und Pyridin. Die „Tetra"-Derivate geben bei solcher Behandlung Methylamin, aber kein Pyridin, und die „Di"-Derivate liefern ganz und gar keine flüchtigen Basen. Dies deutet wohl auf ein verschiedenes Verhältniss des Stickstoffs zu den andern Elementen in den verschiedenen polymeren Reihen.

Dr. Wright hat die aus einigen Codeïn- und Morphinderivaten durch Silbernitrat und Salpetersäure erhaltenen Farbstoffe untersucht und gefunden, dass selbe weder Nitrokörper noch Nitrate sind.

Die meisten der Mutterflüssigkeiten, aus denen die blauen Flocken fortgeschafft worden waren, gaben Methylamin bei Destillation mit Aetzkali; die des Tetra-Codeïn machte aber eine Ausnahme, — sie gab bloss Spuren von Methylamin, wohl aber viel Ammoniak, trotzdem dass die Substanz Methyl enthält.

Dr. Gladstone hat die optischen Eigenschaften der acht Varietäten von Cymol, die von Dr. Wright vor einiger Zeit beschrieben wurden [2]), bestimmt. Er findet, dass sie alle für A einen Refractionsindex von 1.48 und eine Spectrumlänge von 0.034 haben. Das mittlere Refractionsäquivalent ist 75.1. Cymol hat also, selbst wenn aus Substanzen hergeleitet, die nicht in die aromatische Gruppe gehören, stets den, die Glieder dieser Gruppe charakterisirenden, kräftigen Einfluss auf die Lichtstrahlen [3]). Verfasser schreibt dies dem Umstande zu, dass einige der Kohlenstoffatome nicht mit 2 Atomen Wasserstoff (oder einer entsprechenden Menge eines andern Elementes) verbunden sind.

H. P. Brown theilte einiges über „Gährung unter verändertem Drucke" mit [4]). Er findet dass unter vermindertem Drucke die alkoholische Gährung verzögert wird, dass in gleichen Zeiträumen weniger

[1]) Diese Berichte VI, 269.
[2]) Diese Berichte VI, 455.
[3]) Diese Berichte III, 869.
[4]) Diese Berichte V, 484.

Zucker zersetzt wird als unter gewöhnlichem Drucke, und dass das Verhältniss von Kohlensäure zu Alkohol ein viel grösseres ist.

Jemand aus der Versammlung bemerkte, dass Fermentation unter vermehrtem Druck (36 Atmosphären) gleichfalls eine langsamere als unter gewöhnlichem sei

W. H. Perkin hat durch Erhitzen von Alizarin mit Brom in Schwefelkohlenstoff auf 170° einen Bromabkömmling von der Zusammensetzung $C_{14} H_7 Br O_4$ erhalten. Er löst sich in Aetzalkalien mit blauvioletter Farbe und die Lösung hat eine dem Spectrum des Alizarins ähnliche Absorption. Mit Eisen-Mordants gebeizte Gewebe erhalten durch Bromalizarin ein dunkleres Violett, und mit Alaun gebeizte ein bräunneres Roth, als durch blosses Alizarin.

J. B. Hannay hat in einem arsenhaltigen Eisenkies ein neues Tellurmineral gefunden, das aus Arsen, Tellur und Schwefel in nahezu den, von der Formel $Te_3 As_2 S_7$ verlangten Verhältnissen besteht. Verfasser benennt es „Arsenotellurit", und schlägt gleichzeitig eine neue mineralogische Nomenclatur vor.

„Ueber einige Abkömmlinge von Kohlentheer-Kresol" von Armstrong und Field wird demnächst folgen.

---

237. W. Gibbs aus Amerika, Juni 1873.

Ich habe meine Untersuchungen über die hexatomischen Verbindungen des Kobalts fortgesetzt und bin dabei zu interessanten Resultaten gekommen. In einem früheren Briefe an die Gesellschaft habe ich angegeben dass der von mir der Bequemlichkeit wegen „Flavokobalt" genannte Rest die Formel $Co_2 (NH_3)_{10} (NO_2)_4$ besitzt und zweiatomig ist. Das Chlorid dieses Restes wurde durch die Formel $Co_2 (NH_3)_{10} (NO_2)_4 Cl_2 + 2 OH_2$ ausgedrückt. Ich habe jetzt gefunden, dass dieses Salz in der Wirklichkeit vier Atome Wasserstoff weniger enthält, und dass seine Formel $Co_2 (NH_3)_{10} (NO_2)_2 (NO_3)_2 Cl_2$ geschrieben werden muss. Das Salz verliert kein Wasser bei der Temperatur der anfangenden Zersetzung. Es ist dieses auch der Fall bei den entsprechenden Gold- und Platinsalzen, denen respektive die Formel

$$Co_2 (NH_3)_{10} (NO_2)_2 (NO_3)_2 Cl_2 + 2 Au Cl_3$$

und

$$Co_2 (NH_3)_{10} (NO_2)_2 (NO_3)_2 Cl_2 + Pt Cl_4$$

zukommen. Das Chlorid dieser Reihe steht aber in der Mitte zwischen dem Chlorid und dem Nitrat des Xanthokobalts. Es entsteht, wie ich neulich gefunden habe, unter sehr verschiedenen Umständen. Was ich früher für das Nitrat der Reihe gehalten, war unreiner sal-

petersaurer Xanthokobalt. Das Sulfat war ebenfalls ein nicht ganz reiner schwefelsaurer Xanthokobalt. Das Chlorid lässt sich leicht bereiten dadurch dass man ein Molekül Xanthokobalt-nitrat und ein Molekül Xanthokobalt-chlorid in heissem Wasser zusammen löst. Aus der Lösung krystallisirt das Salz in schönen prismatischen Krystallen fast bis auf den letzten Tropfen. Man hat hier die Gleichung

$$Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2NO_3)_4 + Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2Cl_4 = 2Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2(NO_3)_2Cl_2.$$

Die ziemlich complicirten Gleichungen, die ich in meinem früheren Briefe gegeben habe, um das Verhalten des sogenannten Flavokobalt-chlorids gegen salpetersaures Silberoxyd und oxalsaures Ammoniak zu erklären, fallen jetzt weg, und man hat einfach

$$Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2(NO_3)_2Cl_2 + 2AqNO_3 = Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2(NO_3)_4 + 2AqCl$$

$$Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2(NO_3)_2Cl_2 + 2C_2(NH_4)_2O_4 = Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2C_2O_4 + 2NH_4Cl + 2NH_4NO_3$$

Die Bildung des Flavokobalt-chlorids durch die Einwirkung von $NaNO_2$ auf Purpureokobalt-chlorid lässt sich erklären durch die Gleichung

$$Co_2(NH_3)_{10}Cl_6 + 2NaNO_2 + 2NaNO_3 = Co_2(NH_3)_{10}(NO_2)_2(NO_3)_2Cl_2 + 4NaCl,$$

da das käufliche salpetrigsaure Natron immer salpetersaures Salz enthält. Durch die gleichzeitige Einwirkung von Ammoniak und der alkalischen Salze der salpetrigen Säure auf Kobaltsalze habe ich eine ganz neue Reihe von hexatomischen Kobaltverbindungen erhalten. Bei der Bereitung dieser Salze geht man am besten von Kobaltsulfat aus. Man löst das reine Salz in Wasser, setzt eine Mischung von salpetrigsaurem Kalium und Ammoniak hinzu, rührt gut um und lässt das Ganze einige Tage stehen. Die Mischung absorbirt Sauerstoff aus der Luft ziemlich schnell, und nach einigen Stunden findet man schöne gelbe Krystalle. Die Menge dieser Krystalle vermehrt sich mit der Zeit, und man erhält endlich eine braungelbe Mutterlauge mit viel Kobaltoxydulhydrat und einer reichlichen Ausbeute der gelben Krystalle. Man filtrirt und kocht die Masse auf dem Filtrum mit sehr verdünnter Schwefelsäure. Aus der filtrirten Lösung krystallisirt dann ein schönes Salz welches das Sulfat der neuen Reihe darstellt. Es hat die Formel

$$Co_2(NH_3)_8(NO_2)_4SO_4$$

und ist wasserfrei. Die kleinen schimmernden Krystalle scheinen dem dimetrischen Systeme anzugehören. Das Salz löst sich sehr wenig selbst in kochendem Wasser, leichter in heisser sehr verdünnter

Schwefel- oder Essigsäure. Aus dem Sulfat lassen sich nun das Chlorid und das Nitrat durch doppelte Zersetzung mit den entsprechenden Barytsalzen leicht rein erhalten. Die Salze dieser neuen Octaminreihe haben eine schöne oraniengelbe Farbe und besitzen eine ausgezeichnete Krystallisationsfähigkeit. Die Bildung des Sulfats erklärt sich durch die Gleichung

$$2\,Co_2\,SO_4 + 8\,NH_3 + 4\,KNO_2 + O + OH_2$$
$$= Co_2\,(NH_3)_8\,(NO_2)_4\,SO_4 + K_2\,SO_4 + 2\,OKH$$

Eine Lösung des Nitrats dieser Reihe giebt keinen Niederschlag mit Ferrocyankalium, aber nach wenigen Stunden bilden sich sehr schöne dunkelrothe Krystalle, welche denen des entsprechenden Xanthokobalt-Salzes ähneln. Meine Analysen lassen über die Zusammensetzung der Salze dieser neuen Reihe keinen Zweifel. Ich habe folgende Verbindungen erhalten.

Chlorid	$Co_2\,(NH_3)_8\,(NO_2)_4\,Cl_2$
Bromid	$Co_2\,(NH_3)_8\,(NO_2)_4\,Br_2$
Nitrat	$Co_2\,(NH_3)_8\,(NO_2)_4\,(NO_3)_2$
Sulfat	$Co_2\,(NH_3)_8\,(NO_2)_4\,SO_4$
Platinchlorid	$Co_2\,(NH_3)_8\,(NO_2)_4\,Cl_2 + PtCl_4$
Aurochlorid	$Co_2\,(NH_3)_8\,(NO_2)_4\,Cl_2 + 2\,AuCl_3$
Chromat	$Co_2\,(NH_3)_8\,(NO_2)_4\,CrO_4$
Dichromat	$Co_2\,(NH_3)_8\,(NO_2)_4\,Cr_2O_7$
Hyperjodid	$Co_2\,(NH_3)_8\,(NO_2)_4\,I_2 + I_4$

Das Hyperjodid bildet sich leicht aus dem Nitrat, indem man dieses mit einer Lösung von Jod in Jodkalium fällt. Man erhält prächtige zinnoberrothe Krystalle, welche lichtbeständig sind, sich aber nicht umkrystallisiren lassen. Kocht man das Chlorid dieser Reihe mit verdünnter Salzsäure, so erhält man eine violettrothe Säure, aus welcher Krystalle von Purpureokobaltchlorid sich bald absetzen. Ich vermuthe, dass die Zersetzung durch folgende Gleichung dargestellt wird.

$$2\,Co_2\,(NH_3)_8\,(NO_2)_4\,Cl_2 + 8\,HCl = Co_2\,(NH_3)_{10}\,Cl_6$$
$$+ 2\,CoCl_2 + 2\,NH_4\,Cl + 8\,OH_2 + 8\,N + 2\,NO_2.$$

Man wird sich erinnern, dass die Zersetzung des Purpureokobaltchlorids ebenfalls das Chlorid einer höheren Reihe — das Luteokobaltchlorid — bildet. Was die Zusammensetzung der Salze dieser Reihe betrifft, so kann man sie am besten nach Blomstrand's Ansicht fassen. Wir haben dann für das Chlorid

$$Co_2^{VI}\left\{\begin{matrix} NH_3\,NO_2 \\ NH_3\,NO_2 \\ NH_3\,NH_3\,Cl \\ NH_3\,NH_3\,Cl \\ NH_3\,NO_2 \\ NH_3\,NO_2 \end{matrix}\right.$$

Man muss zwar zugeben, dass in dieser Auffassung etwas Willkürliches liegt, doch ist hier nicht der Ort für theoretische Erörterungen.

O. L. Erdmann beschrieb vor einigen Jahren ein merkwürdiges Salz mit der Formel, wie er sie damals schrieb,

$$Co_2 O_3 . 2 NH_3 . 3 NO_3 + KONO_3.$$

Das Studium dieses Salzes hat mich zu interessanten Resultaten geführt. Erdmann hatte schon angegeben, dass das Kalium durch andere Metalle ersetzt werden konnte und beschrieb das Ammonium und das Silbersalz derselben Reihe. Man kann jetzt die Formel dieser Salze auf folgende Weise schreiben:

$$Co_2 (NH_3)_4 (NO_2)_8 K_2, \quad Co_2 (NH_3)_4 (NO_2)_8 (NH_4)_2,$$
$$Co_2 (NH_3)_4 (NO_2)_8 Aq_2.$$

Ich habe nun gefunden, dass man aus dem Reste

$$Co_2 (NH_3)_4 (NO_2)_8$$

und den Resten der bekannten Kobaltamine eine Reihe von metamerischen Verbindungen erhalten kann welche, so weit ich weiss, in der anorganischen Chemie ganz isolirt stehen. Man betrachte folgende Gleichungen, worin ich der Kürze wegen das Ammoniak NH_3 durch A und NO_2 durch X bezeichnen will

$$Co_2 A_8 X_4 Cl_2 + Co_2 A_4 X_8 R_2 = 2 KCl$$
$$+ Co_2 A_8 X_4 (Co_2 A_4 X_8) \text{ (Octamminsalz)}$$
$$Co_2 A_8 X_4 (Co_2 A_4 X_8) = 2 Co_2 A_6 X_6 \quad (1)$$
$$Co_2 A_{10} X_2 Cl_4 + 2 Co_2 A_4 X_8 K_2 = Co_2 A_{10} X_2 (Co_2 A_4 X_8)_2$$
$$+ 4 KCl \text{ (Xanthokobaltsalz)}$$
$$Co_2 A_{10} X_2 (Co_2 A_4 X_8)_2 = 3 . Co_2 A_6 X_6 \quad (2)$$
$$Co_2 A_{12} Cl_6 + 3 Co_2 A_4 X_8 K_2 = Co_2 A_{12} (Co_2 A_4 X_8)_3$$
$$+ 6 KCl \text{ (Luteokobaltsalz)}$$
$$Co_2 A_{12} (Co_2 A_4 X_8)_3 = 4 Co_2 A_6 X_6 \quad (3)$$

Man sieht dass man drei metamerische Verbindunden hat. Alle drei sind krystallinische, fest charakterisirte Salze. Es giebt indessen wenigstens zwei andere Verbindungen mit derselben empirischen Formel. Die erste wurde ebenfalls von Erdmann beschrieben, und ihr kommt die Formel $Co_2 A_6 X_6$ zu nach Erdmanns Analysen. Die zweite wurde von mir vor einigen Jahren entdeckt und von Sadtler in meinem Laboratorium analysirt. Das Salz wird erhalten, wenn man eine Lösung von Luteokobaltchlorid oder Nitrat mit $Co_2 X_{12} Na_6$ fällt. Man hat dann die Gleichung

$$Co_2 A_{12} (NO_3)_6 + Co_2 X_{12} Na_6 = Co_2 A_{12} (Co_2 X_{12} + 6 NaNO_3$$
$$Co_2 A_{12} (Co_2 X_{12}) = 2 Co_2 A_6 X_6 \quad (5)$$

Sadtler fand ein Atom Wasser in diesem Salze. Nach meinen gut übereinstimmenden Analysen ist es wasserfrei. Ich erwarte noch

zwei andere metamerische Salze zu erhalten, denen resp. die Formeln $Co_2 X_{12} (Co_2 A_8 X_4)_3$ und $(Co_2 X_{12})_2 (Co_2 A_{10} X_2)_3$ zukommen würden und werde weiteres darüber berichten. Erdmann's Salz $Co_2 (NH_3)_4 (NO_2)_8 K_2$ bildet mit den organischen Alkaloiden schöne krystallisirte Niederschläge. Besonders hübsch sind die Strychnin- und Brucinsalze. Aehnliche Verbindungen erhält man mit dem Reste $Co_2 X_{12}$ und den höheren Alkaloiden. Sie sind ebenfalls krystallinisch und gut charakterisirt.

Die höheren Alkaloide bilden, wie ich gefunden habe, eine zahlreiche Reihe von Verbindungen mit Phosphorsäure oder Arsensäure und den Oxyden der Metalle der Magnesiumgruppe. Diese Salze gehören dem Typus der längst bekannten Ammoniumsalze, $PO_4 Mg(NH_4)$ an. Die meisten sind ausgezeichnet gut krystallisirt und leichter löslich wie das Ammoniumsalz. Die untersuchten Alkaloide waren Strychnin, Brucin, Morphin, Codein und Narcotin. Von allen zeichnen sich die Cadmiumsalze am meisten durch ihre Schönheit aus. Uranoxyd bildet eine ähnliche Reihe. Die Salze zeigen eine merkwürdige Unauflöslichkeit in Wasser und Alkohol und werden in der Zukunft vielleicht eine wichtige Rolle als Trennungsmittel spielen.

Herr F. H. Williams hat in dem Laboratorium des Herrn Prof. Crafts eine Untersuchung der Produkte der Einwirkung des Wasserstoffs *in statu nascenti* auf Kohlenstoff begonnen. Gusseisen wurde in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die entwickelten Gasarten zunächst durch ein mit Eis und Kochsalz umgebenes Rohr und darauf in Brom geleitet. Die flüssigen Produkte fangen um 9°.5 zu kochen an, aber der Kochpunkt steigt allmälig auf 155°. Sie besitzen einen knoblauchartigen Geruch, werden braun am Lichte und enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff und Chlor. Die erhaltenen Bromverbindungen kochten zwischen 120° und 179°, bei 179° wurde Bromwasserstoffsäure entwickelt. Aus dieser Untersuchung hat man gewiss viel Interessantes zu erwarten, und ich hoffe bald darüber Näheres mittheilen zu können.

Cambridge, am 10. Juni.

---

238. Titelübersicht der in den neuesten chemischen Journalen veröffentlichten Aufsätze (18. Juni — 15. Juli).

I. Annalen der Chemie und Pharmacie.

(167, 2. u. 3)

Hayduck, M. Ueber das Phenanthren.
Pauly, C. Notiz über die Verbindung $C_{14} H_8 S_2$.
Rathke, B. 1) Ueber Chlorschwefelkohlenstoffe.
2) Ueber die Einwirkung von Amiden auf $CS Cl_4$ und $CS Cl_2$.
3) Umwandlung von Nitrokörpern in Sulfonsäuren.

Münder, G. und Tollens, B. Ueber die β-Bibrompropionsäure.
Caspary, W. und Tollens, B. Ueberführung der β-Bibrompropionsäure in Acrylsäure.
Tollens, B. Ueber die Constitution der Allyl- und Acrylderivate.
v. Pettenkofer, Max. Ueber Nahrungsmittel im Allgemeinen und über den Werth des Fleischextracts als Bestandtheil der menschlichen Nahrung insbesondere.
Lieben, Ad. und Paterno, E. Ueber die trockene Destillation des ameisensauren Kalks.
Wislicenus, J. 1) Ueber die optisch-active Milchsäure der Fleischflüssigkeit, die Paramilchsäure (zweite Abth.). 2) Ueber die Aethylenmilchsäure (erste Mitth.).
Groves, C. E. Ueber die Bildung von Naphtochinon durch directe Oxydation des Naphtalins.
Hlasiwetz, H. und Kachler, J. Nachschrift zu der Untersuchung über einige neue Derivate der Sulfocarbaminsäure.
Ranke, H. Experimenteller Beweis der Möglichkeit der Selbstentzündung des Heues (Grummets).

II. Polytechnisches Journal von Dingler.

(Bd. 208, 4.)

Wackenroder, B. Apparat zur quantitativen Bestimmung der Kohlensäure in den Saturationsgasen.
Donath, E. 1) Beitrag zur Kenntniss der Wachholderbeeren.
2) Notiz zur Bestimmung des Paraffins in den Stearinsäure-(Milly) Kerzen.
Buchner, L. A. Ueber die Essigbildung.
Schnauss, J. Die Uebertragung der photographischen Membrane auf Glas-, Thon- und Holzwaaren.

III. Comptes rendus.

(21. 22. 23.)

Joule. De l'assimilabilité des superphosphates et de sa mesure.
Mène. Observations relatives à une Communication récente de M. L'Hôte, concernant une fabrication de sulfate d'ammoniaque à l'aides de déchets azotés.
Pierre, Js. et Puchot, Ed. Etudes sur l'action des principaux dérivés de l'alcool amylique sur la lumière polarisée.
Duvillier, E. 1) Recherche et dosage du sulfate de plomb contenu dans les chromates de plomb du commerce. 2) Action de l'acide nitrique sur le chromate de plomb.
Gal, H. Sur une base isomère de la pipéridine et sur les dérivés nitrés des carbures d'hydrogène de la formule $C_{2m}H_{2m}$.
Brown, A. et Fraser, Th. Observations relatives à une note récente de M. Rabuteau, sur les effets toxiques des jodures de tétraméthylammonium et de tétraamylammonium.
Chevreul. Sur la présence de l'acide avique dans un échantillon de guano, et réflexions de l'estimation de la valeur vénale des engrais d'après leur analyse élémentaire.
Cahours, Aug. Recherches sur de nouveaux dérivés du propyle (suite).
Dehérain, P. P. Sur l'intervention de l'azote atmosphérique dans la végétation.
Hinrichs, G. Sur les points d'ébullition et les volumes moléculaires des isomères chlorés de la série éthylique.
Prunier, L. Sur l'éthylacétylène formé par synthèse et sur son identité avec le crotonylène.
Chojnacki, C. Sur la synthèse de phénylallyle.
Demarcay, E. Sur les combinaisons du chlorure de titane et des éthers.
Phipson, T. L. Sur la phénolcyanine.
L'Hôte, L. Observations à propos d'une réclamation de M. Mène sur la fabrication du sulfate d'ammonique a l'aide des déchets azotés.

Mène, Ch. Sur le dosage de l'acide phosphorique dans les engrais, coprolites, phosphates, fossiles etc.
Jannettas, Ed. Note sur un sulfate bibasique de plomb, de l'Ariége.

IV. Journal of the Chemical Society.

(June 1878.)

Thorpe, T. E. On a method of Estimating Nitric, Chloric, and Jodic Acids.
Wright, C. R. A. Isomeric Terpenes and their Derivatives.
Hannay, J. B. On new Processes for Mercury Estimation, with some observations on Mercury Salts.
Field, Frederik. Note on a Reaction of the Acetates upon Lead Salts, with remarks on the Solubility of Lead Chloride.
Sprengel, Herrm. A Method of Determinating the Specific Gravity of Liquids with Ease and greate Exactness.

V. Moniteur scientifique Quesneville.

Roux et Sarrau. Expériences sur les effets de la dynamite.

VI. Archives des sciences phys. et nat.

(Genève.) Juin.

Vogel, H. C. Sur l'absorption des rayons chimiques par l'atmosphère du soleil.

VII. Bulletin de l'Académie royale de Belgique.

(No. 5.)

Henry, L. Sur les dérivés glycériques.
Bisschopinck, L. Sur les acétonitriles chlorés.
Melsens. Sur les boissons alcooliques glacées portées à des températures très-basses.
Henry, L. Remarques sur la volatibilité des composés cyanogénés.

VIII. Archiv für Pharmacie.

(Bd. 2. Heft 6.)

Reichardt, E. Die mikroskopische Prüfung des Brunnenwassers.
Müller, Herm. Ueber den Graswurzelzucker und über das Triticin, ein neues Kohlenhydrat im Rhizom von Triticum L.
Koster, A. Untersuchung des Aqua Amygdal. am.
Reichardt, E. 1) Kupfergehalt von Wasser bei Anwendung kupferner Röhrenleitung. 2) Untersuchung von mit Anilin gefärbter Wurst. 3) Antike Bronze.
Charles, P. Vanillasäure.
Werner, Herm. Verhalten einiger organischen Säuren zur Vegetation der Schimmelpilze.

IX. Vierteljahresschrift für praktische Pharmacie.

(Bd. 22. Heft 3.)

Buchheim, R. Ueber die „scharfen" Stoffe.
Hesse, O. Studien über die Alkaloïde der Chinarinden.
v. Kobell, Fr. 1) Ueber die Einführung der modernen chemischen Formeln in die Mineralogie. 2) Ueber den Kjerulfin.
Hanburg, Dan. Ueber afrikanisches Ammoniakum.
Moss, John. 1) Chemische Bemerkungen über afrikanisches Ammoniakum. 2) Enthält das persische Ammoniakum Schwefel?
Maisch, J. M. Ueber den Monobromcampher.
Roberts, Chr. Ueber Sulphozon.
Limousin, S. Ueber die Darstellung, Eigenschaften und Anwendung des schwefelweinsauren Natrons.

X. Annales de Chimie et de Physique.

(1878. Juin, Juillet.)

Berthelot. Recherches calorimétriques sur l'état des corps dans les dissolutions.
Boussingault. Sur la nitrification de la terre végétale.
Pierre, Ls. et Puchot, Ed. Nouvelles études sur l'acide valérianique et sur sa préparation en grand.
Amagat, E. H. Recherches sur la dilatation et la compressibilité des gaz.
Lorin. Présence des méthyliques dans l'éther méthylnitrique et dans l'esprit de bois du commerce.
Berthelot. Recherches calorimétriques sur l'état des corps dans les dissolutions. Sur l'union des alcools avec les bases.
Berthelot. Parallèle entre la formation des sels solides engendrés par l acides picrique, chlorhydrique, azotique, sulfurique, acétique et benzoïque.
Boymond. Note sur le dosage de l'urée.
Boussingault, Jos. Sur la rupture de la pellicule des fruits exposés à une pluie continue. — Endosmose des feuilles et des racines.
Lorin. Action réciproque de l'acide oxalique et des alcools polyatomiques proprement dite. — Application de la préparation industrielle de l'acide formique.
Bourgoin, Edm. Action du brome sur l'acide bibromo-succinique.
Fliche, P. et Grundeau, L. De l'influence chimique du sol sur la végétation du pin maritime.
Decharme, C. Du mouvement ascendant spontané des liquides dans des espaces très-étroits (bandelettes de papier spongieux) comparé au mouvement ascendant des mêmes liquides dans des tubes capillaires.
Mellités, J. L'udogène.
Lockyer, Norman. Recherches sur l'analyse spectrale dans ses rapports avec le spectre solaire.

XI. Bulletin de la Société chimique

(No. 12. Juni 20).

Berthelot. Sur la chaleur dégagée dans la réaction entre les alcalis et l'eau.
Dehérain. Sur l'intervention de l'azote atmosphérique dans la végétation.
Joffre. Les huiles minérales de Bruxière et de Cordesse.
Wesh. Sur l'architecture du monde des atomes de M. Gaudin.

Berichtigungen:

No. 10.	Seite 670,	Zeile 6 v. u.	lies: „insolirten" statt: „isolirten."
-	- 672,	- 5 v. u.	lies: „34.8" statt: „48.8."
-	- 673,	- 8 v. o.	lies: „84.29" statt: „84.89."
-	- 673,	- 20 v. o.	lies: „Binnenluft" statt: „Zimmerluft."
-	- 673,	- 11 v. u.	lies: „entfernen" statt: „entlernen."
-	- 673,	- 4 v. o.	lies: „64.34" statt: „64.31."

Nächste Sitzung: Montag, 14. Juli.

Die Wiener Weltausstellung 1873.

Ein Führer

von

A. Bauer und **J. Stingl.**

Die folgenden Blätter sind dazu bestimmt, Chemikern bei Besuch der Wiener Weltausstellung als Führer durch den vielfach verzweigten Industriepalast und die Pavillon's des zum Behufe der Ausstellung eingefriedeten Raumes zu dienen. Dieser Führer, der zugleich als ein vorläufiger Bericht gelten mag, betrifft zwar vornehmlich die chemische Industrie, welche die dritte der sechs und zwanzig Gruppen bildet, in die bei dieser Ausstellung die gesammten Objecte eingereiht erscheinen; allein es wurden nach Thunlichkeit auch andere, für unsere Fachgenossen interessante Gruppen berücksichtigt und zwar vornehmlich die folgenden: Bergbau und Hüttenwesen (Gruppe 1). Nahrungs- und Genussmittel (Gruppe 4). Thon- und Glaswaaren (Gruppe 9). Wissenschaftliche Instrumente (Gruppe 14).

Bei der Auswahl der namhaft gemachten Gegenstände und Firmen liessen wir uns vornehmlich durch das äussere Ansehen der Objecte leiten, weshalb manche hervorragende Firma nicht erwähnt wurde, eben weil ihre Ausstellung kein äusserlich bemerkenswerthes Moment bietet. Aus der Verschweigung des einen und andern Namens kann daher auch nicht sofort auf eine ungünstige Kritik unserseits geschlossen werden, wobei überdies bemerkt werden muss, dass zur Zeit, als wir unsere Notizen machten, noch nicht Alles aufgestellt war, mithin auch manche Objecte nicht erwähnt sein mögen, die es nach Obigem wohl sein sollten. Wir beabsichtigen jedoch diesen Uebelstand, wenn dies sich als nothwendig ergeben sollte, seinerzeit durch nachträgliche Berichte zu beseitigen.

Die aufgestellten Gegenstände sind theils im eigentlichen Industrie Palaste, theils in Pavillon's und Annexen untergebracht, die entweder von Einzelnen für ihre eigenen oft ganz ungleichartigen Ausstellungs-Objecte, theils für einzelne Gruppen von ähnlichen Ausstellungsobjecten errichtet wurden, was die Uebersicht und das Zusammensuchen

des Gleichartigen wesentlich erschwert und die Beigabe eines Planes nothwendig gemacht hat. Diese Umstände, nebst der Unfertigkeit der Ausstellung zur Zeit unserer Aufnahme, machten unsere Arbeit zu einer äusserst zeitraubenden und sind wir namentlich den Vertretern der Gruppe 3 in der Deutschen Ausstellung und Herrn P. v. Mertens, absolv. Hörer der chemischen Fachschule für die uns geleistete Unterstützung zu bestem Danke verpflichtet.

Bei unserer Schilderung sind wir von der Voraussetzung ausgegangen, dass der Besucher die Ausstellungsräume durch das Hauptportal (in der Praterallee) betritt, die Rotunde besucht und von hier aus zuerst das linke (westliche) Transept nebst dessen Seitenflügeln, gedeckten Höfen und vor dem Palast gelegenen Pavillon's besucht, hierauf in ähnlicher Weise das rechte (östliche) Transept studirt und sich dann erst dem Besuche der, hinter dem Industrie-Palaste gelegenen Pavillon's und der Maschinen- und Agriculturhalle widmet, bei seinem Rundgange in den einzelnen Lokalitäten stets rechts herumschreitend. Die Abtheilung in getrennte Capitel wird es übrigens leicht ermöglichen, unsern Führer auch in einer andern Weise zu benützen, wobei wir die Bemerkung einschalten, dass ein ganz flüchtiges Durcheilen und Besichtigen der von uns namhaft gemachten Objecte 12 bis 14 Stunden, also etwa 3 Besuchstage erfordert. Die Kunsthalle (Pl. 38) hat in unserm Bericht keine nähere Berücksichtigung gefunden, und wir begnügen uns mit der Bemerkung, dass die Ausstellung der Kunstliebhaber (24. Gruppe) viele historisch interessante Glasgegenstände und Keramische Producte enthält. Einzelne solche Objecte sind übrigens zum Theil auch in den hinter der Kunsthalle gelegenen Bauernhäusern vorhanden und nicht ganz ohne Interesse. Auf dem Wege in diesen östlichen Theil des Ausstellungsraumes begegnen wir auch unmittelbar dem Triumphbogen (Pl. 39) der Wienerberger Ziegelwerks-Gesellschaft, aus rohen und glasirten Ziegeln aufgeführt und mit den verschiedenen Producten dieser interessanten Fabriken, worunter sich namentlich zwei schöne Medaillons auszeichnen, geziert. Jenseits des Heustadelwassers dürfte ausserdem noch der grosse Pavillon für Glasgemälde (Pl. 10) interessiren.

A. Der Industriepalast und der Garten vor demselben.

1. Die Rotunde.

Aus der Hauptallee des Praters gelangt man durch den Haupteingang in dem Südportale direkt in die Rotunde (Pl. 27), wo sich Ausstellungs-Gegenstände verschiedener Länder befinden. Für Chemiker dürften hier, wenn man rechts herumschreitet, folgende Aufstellungen Interesse gewähren:

1. Quadrant: Anton Himmelbauer & Co. in Stöckerau und Ostrau: Eine Säule aus Stearinsäure, welche eine grosse Paraffinkugel trägt. Stearinkerzen, Helioskerzen (Paraffin und Stearinsäure), Seifen und eine eigenthümlich construirte Grubenlampe zum Brennen der Schweröle, welche von der Destillation des Ozokerits herrühren (Heliosöl).

Apollokerzenfabrik in Wien: Eine Kerzenpyramide und Produkte ihrer Industrie. Hier sei erwähnt, dass diese, so wie alle grossen österreich. Firmen, die Methode der Zersetzung durch Hochdruck benützen.

Links daneben treffen wir die Ausstellung der Londoner Firma Price & Co. mit ihren bekannten meist aus Palmöl dargestellten Produkten: Kerzen, durch Destillation gereinigtes Glycerin, Paraffin etc.

In der Gallerie rechts davon Pollak in Wien: Kollektion von Zündhölzchen und Zündrequisiten.

Im 2. Quadranten links: Harburger Hart-Gummi-Fabrik; rechts Sarg & Sohn: grosses Objekt aus Stearinsäure; festes, durch Destillation gereinigtes, Glycerin. Hinter diesen Objekten im äusseren Ring eine ähnliche Exposition der Firma J. Hoffmann in Graz: Ein Tempel aus Stearinsäure mit der Styria.

Im 3. Quadranten eine interessante Sammlung schwedischer Eisenerze: Raseneisensteine, Seeerze etc.; dann Spiegelglastafeln von St. Gobain und im äussersten Ring: Schimmel & Co. in New-York und Leipzig: Dampffabrik ätherischer Oele, Essenzen; ein Veilchen-Bouquet, Irisöl etc.; Rossner & Schneider: Braunkohlen, Theer, Rohöle, Paraffine, Asphalt etc.; Vereinigte Fabrik der Mineralöl-Industrie der Provinz Sachsen in Preussen: Blendend weisse Paraffine und schön krystallisirtes Zugparaffin etc.

Daneben Jobst in Stuttgart: Chinarinden, Opium-Sorten (schlesische und würtembergische), Chinin in langen seidenartigen Krystallen, citronensaures Chinoidin; Cryptopin und die im Laboratorium des Ausstellers entdeckten Basen, besonders: Codamin, Leuthopin, Laudamin, Meconidin, Hydrocodamin etc.

Im 4 Quadranten gediegen Silber, Rothgültigerz-stufen etc. von Kongsberg in Norwegen; Porzellanfabrik von Fischer & Mieg in Pirkenhammer bei Carlsbad (schöne Platinfarben), dann im Ring die schöne Kollektion von sibirischem Graphit. Daneben eine grosse Vase aus Rhodanit (Kieselmangan) aus der kaiserlichen Manufaktur in Russland.

2. Der westliche Transept.

Deutschland (Pl. 26).

Von der Rotunde schreiten wir in den westlichen Transept an der Ausstellung der Berliner und sächsischen Porzellanfabrik vorbei

in den nächsten linken Seitenflügel, wo wir die Ausstellung der chemischen Produkte und der physikalischen Apparate des deutschen Reiches treffen.

In der rechtsseitigen Vitrinen bemerken wir:

Schuchardt aus Görlitz: Seltenere Metalle (Rb, Cs, Ca, Sr, Mn, Li, Ce, Be, Er, L, Zr, Si, B) und viele Verbingungen derselben.

Fr. Witte in Rostock: Grössere Partie von Coffein.

Rhodius aus Linz am Rhein: krystallisirtes doppelt kohlensaures Kali.

Trommsdorf in Erfurt: Neue Säuren aus dem Fuselöl, grössere Mengen von selteneren Alkoholen, besonders Phenyl- Propyl-Alkohol, Zimmtalkohol, Methylönanth-Alkohol, verschiedene Alkaloide, Milchsäure, Hippursäure, Inosit, Quercit, Vanadinsäure, schwefelsaures Didym, reines Antimon, Rhubidium-Alaun, Cäsium-Alaun, Cyankupfer in 2 verschiedenen Modifikationen, Manganmetall, und mehrere andere interessante Körper.

G. Zimmer: Chinin, Chinidin und deren Salze in grosser Mannigfaltigkeit.

Im rückwärtigen Theile dieser Vitrine befindet sich

Hartmann & Hauers: Pottasche aus Wollschweiss und chemisch reine Essigsäure. Im selben Schrank darüber:

Deicke aus Hamburg: Wasserglas.

Herrmann Lamparter, Heilbronn: Weinsäure, Weinsäure-Präparate aus Geläger.

Heräus, Hanau: Platingefässe und die seltneren Platinmetalle in verschiedenen Verbindungen, geschmolzenes Chrom, Ruthen-Metall in Pulverform.

Saame & Co.: Aethyliden, Chloroform, nach verschiedenen Methoden dargestellt, krystallisirtes Chloralhydrat in Rhomben.

Kühneman : Grössere Mengen Silicium, Natrium, Kalium, Phosphorsäuren.

Kahlert: Ein Jodkuchen von 1½' Durchmesser und weisse Guttapercha. In demselben Kasten:

Kahlbaum: Isobuttersäure, Propionsäure, Baldriansäure, Allylalkohol, Propylalkohol, Aethylsulfocyanid, Crotonchloralhydrat, Jodoform, Quecksilberäthylchlorid, Metaldehyd, schön krystallisirt, Aethylphosphin, Diäthylphosphin, Triäthylphosphin, Phosphoniumjodid, Trimethylcarbinol.

Joh. Died. Bieber, Hamburg: Schöne reine Jodpräparate, Jodoform etc.

An der Wand rechts treffen wir:

Johann Cirilly in Wöhnd bei Nürnberg: Hübsche Mengen von Benzoesäure.

Schering in Berlin: Chloral in verschiedenster Form, Croton-

chloralhydrat, Aethylidenchlorid, schwefligsaures Chloral-Natron, schön krystallisirtes Tannin, Pyrogallussäure, schönes Jod und Bromcadmium, Uebermangansaures Kali und mehrere andere interessante Präparate.

Vereinigte chem. Industrie in Mainz: Holzdestillations-Produkte, Grünspan und andere essigsaure Salze, Capronsäure und Buttersäure.

E. Merk in Darmstadt: Tannin, schönes weisses Coffein, Pyrogallussäure, Eisenpräparate, Eisensesquichlorid, dreifach Chlorkohlenstoff, Alkaloide in reicher Auswahl, citronensaures Lithium, schönes Jodarsen, Aldehydammoniak, Anissäure, Veratrinsäure, Mekonsäure etc.

E. de Haen in List bei Hannover: Viele Verbindungen der unorganischen Radikale, hübsche Chrompräparate, schöne Borsäure, ferner Anthrachinon, Kreosot, Carbolsäure, Phosphorsäure etc.

Es folgen nun die Ausstellungen der chemischen Gross-Industrie Deutschlands, als:

Königl. Preussische Fabrik zu Schönebeck: Produkte der Sodaindustrie, regenerirter Schwefel, Phosphorsäure, phosphorsaure und salpetersaure Salze etc.

Daneben befinden sich die pharmaceutischen Präparate von Marquart in Bonn: Milchsäure in grösserer Menge und deren Salze, Pepsin, mehrere Lithiumsalze, äthylschwefelsaures Natron etc.

Ferner Mathes & Weber in Duisburg a. Rh.: Produkte der Sodafabrikation, dann Eisenvitriol etc.

Chem. Fabrik in Berlin-Charlottenburg: Potasche, Chlorkalium, Kalisalpeter, Barium- und Strontium-Salze etc.

Cöpniker chem. Fabrik: Potasche, Soda, Superphosphat etc.

Chem. Fabrik in Harburg und Stassfurth: Salpeter, Zinnchlorid, Kampher etc.

Moritz Honigmann in Aachen: Soda, dargestellt aus Kochsalz mittelst Kalk, kohlensauren Ammoniaks und Kohlensäure unter erhöhtem Drucke; Chlorcalcium, kohlensaurer Kalk etc.

Silesia, Verein der chemischen Fabriken in Saarau: Sodafabriks-Produkte, regenerirter Schwefel etc.

Eine interessante Kollektion ist die der Fabriken, welche auf das Vorkommen der Abraumsalze in Stassfurt und Leopoldshall gegründet sind; darunter besonders bemerkenswerth:

Vereinigte chem. Fabriken Leopoldshall u. Stassfurth: Chlorkalium, sehr hochgrädig, künstlicher Karnallit, Alaun aus Chloraluminium, Chlorkalium und schwefelsaurer Magnesia, künstlicher Gyps, Barytweiss, schöne Borsäure, jodfreies Brom aus Mutterlaugen, Eisenbromür-Bromid mit 65—70. pCt. Brom, in welcher Form letzteres leicht transportabel ist etc.

Es folgen hier noch mehrere Etablissements mit ähnlichen Produkten wie die der früheren Firmen:

Verein der chem. Fabriken in Mannheim: Benzol, Nitrobenzol, salzsaures Anilin, Toluidin, Produkte der Soda-Industrie etc

Im anstossenden Querkasten: L. Kunheim in Berlin: Soda, Potasche, die Produkte aus den Gaswässern, Metalloid- und Metallsalze, Naphtalingelb (nach dem Verfahren von Wichelhaus und Darmstädter dargestellt), Grünspan etc.

Vorster & Grüneberg zu Kalk bei Deutz: Kalisalpeter, Pottasche, ferner künstlicher Guano (Ammoniumphosphat) aus den Lahnphosphaten und Ammonsalzen der Gaswasser. Diese Fabrik verarbeitet Stassfurter Chlorkalium nach dem Leblanc'schen Process auf hochgrädige Soda.

Gegen die Mitte dieses Seitenflügels bemerken wir in einem kleineren Kasten die Firmen: Schaaf & Lauth: Krapp-Präparate (nach der Methode von E. Kopp dargestellt).

Verwaltung der Buchsweiler Minen: Alaun, gelbes und rothes Blutlaugensalz etc.

In einem Querschranke die Farben der Firma Sattler in Schweinfurth. Weiter gegen Süden rechts finden wir die Produkte der berühmten Ultramarinfabrik von Zeltner in Nürnberg, welche ein neues Produkt: Ultramarin-Violett ausgestellt hat.

An dieser Kollektion vorüber und rechts umbiegend gelangt man zu den Ausstellungen:

Gebrüder Loewig in Goldschmieden: Produkte der Kryolith-Sodafabrik, als Soda, Alaun, Natriumaluminat, Thonerdehydrat etc.

Apotheke und chem. techn. Laboratorium von A. W. Herb in Pulsnitz: Laboratoriums-Einrichtungen und Apparate für technische Proben etc.

Täschner & Co.: homöopathische Apotheke.

Weiter gegen das Ende dieser Gallerie rechts die Firma Zennig in Berlin mit Zündhölzchen.

An der Südwand: Krause in Freiberg: Gold- und Silbersalze für pharmaceutische Zwecke, ferner Löthrohrpräparate etc.

Am Ende der Gallerie in der Mitte: die Kollektiv-Ausstellung deutscher Zuckerfabriken. An der linken Wand: Apparate des Laboratoriums der vereinigten Zuckerfabriken Deutschlands unter Leitung des Dr. Scheibler.

Weiter gegen Norden schreitend sieht man die Ausstellung der Anilin- und Sodafabrik in Stuttgart und Ludwigshafen (vormals Siegle und Knosp) mit einer schönen Kollektion von Anilinfarben und in schönen Krystallen sublimirtes künstliches Alizarin.

Um die Ecke herum gelangen wir zu den Produkten der Industrie der Knochen-Abfälle; dann folgen an der Wand Tinten und Stärke. Daneben treffen wir die chemische Industrie-Aktien-

Gesellschaft für Anilinfarben in Elberfeld (Gebr. Gessert): künstliches Alizarin, Isopurpurin, Anthracen etc.

Darunter: Peters in Chemnitz: Anilinfarben, Farbehölzer und Extrakte.

Pabst & Lambrecht in Nürnberg: Schöne Mineralfarben.

Meister, Lucius & Brüning: Anilinfarben, reines Anthracen, schönes Anthrachinon und Alizarin.

R. Dietrich: Kollektion von Flavin (aus Quercitron-Rinde).

E. Pommier in Neuschönefeld: Farben und künstliche Farbestoffe.

J. Brönner in Frankfurt a. M.: Kollektion von Produkten der Verarbeitung des Theeres, Theeröl, Russ, Anthracen, künstliches Alizarin.

Otto Bredt & Co. in Barmen: Anilinfarben, Beizen, Pikrinsäure.

Gesellschaft für Anilinfabrikation, Dr. Martius & Dr. P. Mendelssohn-Bartholdy: Anilin, Chloralhydrat in schönen Krystallen, Toluidin durch Synthese dargestellt.

Im weiteren Verlaufe folgen die Ausstellungen von Seifen und Parfümeriewaaren.

Im Mittelkasten, gegenüber den Ausstellungen pharmaceutischer Präparate, befindet sich die Mineralfarben-Industrie, unter der u. a. die Ultramarin-Collection der Marienberger Blaufarbenfabrik (Reinh. Hoffmann) hervortritt; ferner Alaunfestes Ultramarin von Büchner u. s. w. Durch schönes Arrangement und Mannigfaltigkeit der Farb-Nüancen ist die Ausstellung von Mineralfarben der Gebr. Heyl in Charlottenburg bei Berlin ausgezeichnet.

Daneben befinden sich die Anilinfarbenfabriken von Kalle & Co. in Biebrich und Karl Jäger in Barmen, sowie die Orseille-Präparate, Pikrinsäure, und Farbholz-Extracte von Th. Würtz in Leipzig. In der Mitte der Gallerie von Süd nach Nord gegen den Haupttransept bemerken wir folgende Kollection:

Kuhlmann & Co. in Frankfurt: Stärkezucker zu Brauzwecken, Sprit- und Bier-Couleur u. s. w.

In einer kleinen Vitrine in der Mittelreihe die Producte und Röstofen-Modelle der bekannten Fabrik Rhenania in Aachen: Modell eines Hasenclever-Helbig'schen Kies-Röstofens und Modell eines Blende-Röstofens, ferner Schwefelsäure aus Zinkblende; Produkte der Sodafabrikation, regenerirten Schwefel und Superphosphate.

Fr. Eichel in Eisenach: Farbmaterialien, als: Bleiweiss und andere Mineralfarben. Daneben eine Pyramide aus Ultramarin von der Fabrik in Kaiserslautern.

Chemische Fabrik zu Griesheim: Produkte der Soda-Industrie, Thallium in grösserer Menge.

G. Merkel in Nürnberg: Magnesia-Präparate aus Dolomit, unter anderem eigenthümlich krystallisirte schwefelsaure Magnesia und krystallisirte kohlensaure Magnesia.

Benckiser in Pforzheim: Weinsäure aus Weinhefe und Rückständen.

J. Otto, Frankfurt a. O.: Ozokerit in seinen verschiedenen Stadien der Reinheit.

Beim Ausgang aus der chemischen Abtheilung treffen wir jene physikalischen Apparate, die für den Chemiker wichtig sind und zwar:

Die Glas-Apparate, Thermometer, Glashähne u. s. w. von Geissler.

Daneben die interessante Kollection von Dampfdichte-Bestimmungsapparaten, Bunsens Gasbrennern u. s. w. von Schober in Berlin.

Schöne Glas-Apparate von Greiner & Friedrichs in Stützerbach in Thüringen. — Dieselbe Firma hat auch eine schön construirte Quecksilber-Luftpumpe ausgestellt.

Interessant ist ferner eine 14zöllige optische Linse von Merz in München.

Krystallschliffe von natürlicher und künstlich dargestellten Krystallen hat W. Steeg in Homburg v. d. Höhe ausgestellt. Daneben befinden sich grosse Nicol'sche Prismen. Analytische Wagen haben Westphal in Celle, Hugershoff in Leipzig und Andere ausgestellt. Letzte Firma bringt auch den Winkler'schen Apparat zur technischen Gas-Analyse zur Anschauung.

Polarisations- und Spectral-Apparate hat Franz Schmidt & Haensch in Berlin zur Auswahl.

Die für die chemische Gross-Industrie wichtigen Thonwaaren befinden sich an der nördlichen Rückwand des Industrie-Palastes und im ersten nördlichen Hofe vom Nordportale gegen Westen. Im südlichen Hofe der Deutschen Abtheilung treffen wir die schönen Produkte der Cementfabrik in Biberich am Rhein.

Belgien (Pl. 23.)

Im zweiten südlichen Seitenflügel begegnen wir der belgischen chemischen Industrie. Zunächst tritt uns die Ausstellung von raffinirtem Schwefel der im Jahre 1868 gegründeten Fabrik von Koch & Reis zu Dam (Antwerpen) entgegen. Links davon gewahren wir das Modell eines Apparates zur Extraction der Fette aus Abfällen aller Art und namentlich aus Wollschweiss von van Haecht An der Aufstellung der Gesellschaft zur Erzeugung von Fleisch-Extract in Fray Bentos vorbei gelangen wir nunmehr zu den chemischen Producten.

Rechts gewahren wir Solvay & Co. in Couillet (bei Charleroy), Produkte der Sodafabrikation nach dem von Ernest Solvay erfolgreich durchgeführten Process der Zersetzung des Kochsalzes mit Ammoniumbicarbonat. Soda. Doppeltkohlensaures Natron. Chlorcalcium.

Die Fabrique des produits chimiques d'Auvelais, welche Sulfat, dann Schwefelsäure und Salzsäure ausgestellt hat, wurde im Jahre 1851 gegründet und soll gegenwärtig die bedeutendste des Landes sein. Die Compagnie de Floreffe hat u. a. gefällten dreibasisch phosphorsauren Kalk und Leirens in Ledeberg les Gand: Phosphorite, Superphosphat und andern künstlichen Dünger.

De Hemptinne, die Zeichnung eines Apparates zur Concentraction von Schwefelsäure.

de Lammine in Ampsin le Huy: Alaun, Alaunschiefer roh und geröstet, Schwefelsaure Thonerde. Das im Jahre 1787 gegründete Etablissement benutzt jetzt u. a. die beim Rösten der Zinkblende entstehende schweflige Säure zum Aufschliessen der alten Alaunschiefer-Halden.

Die Industrie der Kalisalze ist durch Victor Wérotte vertreten, welcher die Zeichnung eines Abdampfapparats zur raschen Concentration der Wollwaschwässer, Seifenwässer etc. und daneben verschiedene Kalisalze aus Wollschweiss ausgestellt hat. Gustav Dewit in Vilvorde hat verschiedene Produkte aus thierischen Abfällen: Leim, reinen phosphorsauren Kalk zur Fabrikation von Fayence, feines Maschinenschmieröl.

David & Raynaud: Produkte des Sodabetriebes. Schwefligsaures Natron. Schwefelnatrium krystallisirt.

Bruneel J. T. in Gent. Alle Produkte der Destillation des Holzes. Holzessigsaure Salze. Beizen. Anilinfarben. Holztheer. Naphta und Benzolin.

Farben stellen aus: De Cartier in Anderghem: Minium und Bleiweiss, Minium de fer in verschiedenen Nüancen von gelb, roth, braun bis schwarz. Brasseur in Melle: Ultramarin und A. Schlumberger: Anilinfarben und mit solchen gefärbte Ledersorten. Nachtblau für Baumwolle (bleu lumière préparé pour coton).

Von den übrigen Ausstellern dieser Abtheilung dürfte zunächst Remy mit einer reichen Collection von Reisstärke zu nennen sein deren Fabrikation er, einer der ersten auf dem Continent, schwunghaft betreibt. Dann De Hagnin & Co. in Marseille mit Briquettes, nach dem durch eine Zeichnung illustrirten System Evrard, dargestellt. Rohes und gereinigtes Anthracen, schweres Anthracen-Oel. Ammoniak-Präparate. Schliesslich muss noch die in einem Hangekasten befindliche Sammlung von interessanten Präparaten des Prof. Louis Henry in Löwen hervorgehoben werden, welche zum grössten Theil aus den Arbeiten dieses Forschers bekannt sind.

Das äusserste Ende dieser Galerie nehmen Erze und Hüttenprodukte ein und im Park vor derselben bemerken wir den kleinen aus Zinkblech gebauten Pavillon der *Société de la vieille montagne:* Blende, Galmei, Zinkweiss, Zinkblech etc.

Die belgische Eisen- und Glasindustrie ist durch mehrere der bedeutendsten Firmen des Landes vertreten und es sind die betreffenden Objecte im Haupttransepte aufgestellt.

Holland, Schweden, Norwegen und Dänemark (Pl. 22—24).

Zwei holländische Kerzenfabriken haben im Haupttransepte ihre Produkte theils in ornamentalen Objekten, theils als Verkaufswaare (Kerzen, Seifen, Glycerin, dann Zwischenprodukte der sauren Verseifung) ausgestellt. Die Kolonien sind im Transepte durch eine grosse pyramidenartig zusammengestellte Kollektion ihrer Rohprodukte repräsentirt: Indigo von Java, Gutta percha von Java und Sumatra, Kopale, Curcuma, Chinarinden, essbare Vogelnester, Bankazinn und Erze etc. Am Eingange in den nördlichen Seitenflügel rechts eine schöne Kollektion der Chinakultur Java's, und hinter dieser die schwedische und norwegische Industrie (Pl. 24), welche den Chemiker hauptsächlich wegen der Verarbeitung der reichen schwedischen Eisenerze, der Kupferkiese, der Cobalt- und Nickelhaltigen Mineralien interessirt. Wir bemerken hier besonders die Eisenerze und Hüttenprodukte von Danemora, ferner den Fauluner Kupferbetrieb, Kohlen und Baggertorf.

Die Zündhölzchen-Industrie ist zahlreich vertreten. Bemerkenswerth ist auch die Zusammenstellung der Papier- und Holzstoff-Erzeugung. Eine Ausstellung von Stearinkerzen und die hübschen Thonwaaren der k. Stockholmer Thonwaarenfabrik bilden den Schluss der schwedischen Ausstellung.

Im Hintergrunde desselben Flügels befindet sich die Ausstellung Norwegens:

Rechts die natürlichen Phosphate der Bamble-Phosphat-Compagnie, dann die schönen Mineralstufen von Arendal, daneben das königl. Nickelwerk in Norwegen, welches jährlich 3400 Ctr. Nickel erzeugt. In der Mitte der Gallerie vor dem Ausgange liegt ein Block Kupferkies aus den Minen von Vigsnaes, 75 Ctr. schwer.

Schreiten wir ins Haupttransept zurück und rechts hinauf, an der reichen Kollektion der belgischen Eisenindustrie vorbei, so gelangen wir durch die erste Seitenthüre rechts in den dänischen Hof, in welchem links die Thonwaaren (für Soda, Schwefelsäurefabriken und Gaswerke) sich befinden und weiter im Hintergrunde die Gegenstände der königl. Porzellanfabrik in Kopenhagen durch ihre reizenden Formen auffallen. Unter den chemischen Präparaten (Pl. 22)

bemerken wir die Produkte der Kryolithsodafabrik von Oeresund: Soda, Alaun, schwefelsaure Thonerde, Thonerdehydrat etc., ferner die reiche Kollektion der chem. Fabrik des Adolf Benzon: Alaun, schwefelsaure Magnesia, Bromkalium, Fuselöl, Malzsaft etc.

Im rechten Seitenflügel eine grosse Sammlung von isländischem Doppelspath und Feuersteinwaffen etc.

In der südöstlichen Ecke die niederländische chemische Industrie: Grössere Mengen von schwefelsaurem Ammon (Kunstdünger) der Firma van der Elst & Mathes in Amsterdam; dann noch weiter im Hintergrunde Produkte der Sodafabrik von L. Kitjen in Amsterdam, und ferner Anthracene, Creosotöl, Phenylsäure etc. der Maatschappy voor chemische Industrie.

Italien (Pl. 20).

Die chemische Industrie Italiens, im 3. südlichen Seitenflügel untergebracht, ist besonders durch sizilianischen Schwefel und Borsäure interessant. Die Letztere treffen wir rechts in einem schönen Kasten neben den Absätzen der Solfataren-Seen. Weiter gegen das Ende der Gallerie finden wir den römischen Alaun, die Pouzollan-Erde, das Quecksilberwerk von Vallalta mit einem Modelle des Quecksilber-Destillirofens; daneben schöne Mineralien von Agordo. In einem grossen Glaskasten befinden sich die Schwefel-Stufen Siziliens. An der Wand raffinirter Schwefel der *Sociéta Bolognese*. In der Mitte sind die natürlichen Mineralfarben (Siener Erde, Umbra etc.), hübscher Asbyt, Kohle etc. zu sehen. Gegenüber in einem Kasten ist Schwefel von Puzola, natürliche Schwefelarsen, Ultramarin etc.

An der linken Wand sind die Erze und Hüttenprodukte vertreten.

An derselben Wand sehen wir eine grössere Menge Mannit und Chinin etc. ausgestellt. Daneben die Produkte der chemischen Fabrik von Candiani & Biffi in Mailand. In einem Querkasten endlich die Ausstellung der Chemischen Fabrik von Solopis, die eine reiche Kollektion von Pyriten zur Anschauung bringt. Seifen und Parfümerien sind zahlreich vertreten.

Es folgen nun die physikalischen Instrumente, unter denen einige Wagen von Interesse sind.

Die nach einer besonderen Methode von Dr. Brunetti präparirten Lungen etc. dürfen auch nicht unerwähnt bleiben.

Im gegenüberliegenden Seitenflügel befindet sich die sehenswerthe Ausstellung der italienischen Glasindustrie, unter der besonders die der Insel Murano erwähnt sei.

Frankreich (Pl. 18).

Am Eingang des vierten nördlichen Seitenflügels befindet sich die Exposition der französischen Colonien, rechts Zucker- und Stärke-

sorten, dann auf der Vitrine: Salinenprodukte und die Salzbestandtheile aus den artesischen Brunnen von Rochefort; links Mineralprodukte, worunter namentlich Salz der algierischen Salzseen, Schwefel aus Algier, dann Zink, Eisen, Kupfer und Bleierze, Korke. Im linken Mittelkasten Produkte vom *Jardin d'acclimatation* in Algier. Der Haupttheil dieses Seitenflügels ist der chemischen Industrie gewidmet, und wir bemerken unter den schönen Ausstellungen der chemischen Fabrikate zunächst folgende:

Rechts Verdet & Co.: Alkohol aus Krappwurzel, Krapp-Präparate.

Thomas frères in Avignon: Krapp-Präparate, Anthracen, künstliches Alizarin und damit gefärbte Stoffe.

Adolf Roques in Paris: Schön krystallisirtes Jod und Jodverbindungen, Glas.

Rechter Mittelkasten: Pouleine & Wittmann in Paris: Schönes Jodkadmium etc.

Comp. générale des Allumettes mit ihren Produkten.

A. de Plazanet in Paris: Reines Cyankalium. Präparate und Objekte des bekannten galvanoplastischen Ateliers.

A. Lefevre: Produkte der Verarbeitung von Melassen auf Pottasche etc.

J. Castelhaz in Paris und Henry Vedlès: Anilinfarben und Anilinpräparate.

Chevé & Gérard: Salmiak, Campher, Salpeter, Bleizucker.

Charles Camus & Co. in Paris: Schön krystallisirter Bleizucker, Grünspan, krystallisirte Essigsäure und verschiedene essigsaure Salze, progallussaures Natron etc.

Linker Mittelkasten: E. Coëz: Farbholzextrakte.

Henry Merle & Co.: *Usine de salindres*, Aluminium, Natrium, Produkte des Kryolith-Sodabetriebes.

Die übrigen Abtheilungen dieser Schränke enthalten Ultramarin und andere Mineralfarben, Gelatine der Firma Coignet Père et fils & Co. in Paris.

Anilinverbindungen der Gesellschaft „*La Phéniline*".

Linker Wandkasten: J. Guinon & Picard: Pikrinsäure und deren Salze.

A. Poirrier in Paris: Sehr schönes krystallisirtes Fuchsin und andere Anilinfarben.

Guinon: Farbholz-Extracte, Corallin etc.

Querschrank rechts: Kuhlmann, *Manufacture de produits chimiques du nord*, in Lille: Neben den gewöhnlichen Präparaten der chem. Grossindustrie auch Barytpräparate.

St. Gobain Chauny-Cirey: Alaun, Soda, Eisen aus Kiesabbränden.

Compagnie Parisienne du Gas: Theerprodukte, Anthracen, Anilin und Produkte aus Gaswässern.

Dehaynin: Benzol, Phenol, Nitrobenzol, Pikrinsäuere.

Paul Hauzeau in Rheims: Knochenfett, Produkte der Destillation der Knochen.

In den andern Abtheilungen: Kerzen und Seifen.

Storck & Co. in Paris: Natürliche Phosphate, phosphorsaure Salze, Phosphormetalle etc.

In der nächsten Schrankreihe eine interessante Kollektiv-Ausstellung, der französischen Jodfabrikanten, welche alle aus Varek dargestellten Produkte enthält. Die älteste der hier vertretenen Firmen ist Cournerie fils & Co. in Cherbourg, welche seit 1789 besteht.

Es folgen an derselben Reihe Adrian & Co. in Paris mit schönem Digitalin; Armet de Lisle mit Chinin, schwefelsaurem Chinin, Ultramarin; und endlich Desnoix & Co. mit Hämatoin und einem Ehrenlegions-Kreuz aus Eisen, welches aus Blut bereitet wurde (!).

In den mittleren Schränken sind theils pharmaceutische Produkte, theils Seifen; dann

Société Pyroligneuse: Essigsäure, Methylalkohol etc.

Robert & Massig: Kali-Apparate etc.

Mulaton & Co.: Ansehnliche Mengen von Citronensäure.

Im linken Wandschrank hat Latry & Co. Zinkweiss, Zinkgrün und Zinkgelb ausgestellt, ferner

Soufrie & Co. in St. Denis: *Engrais animal des boucheries et abattoires de Paris*, Benutzung der Fettabfälle.

Noch weiter gegen Norden schreitend treffen wir in der rechten Ecke der Gallerie verschiedene chemische Präparate, welche meist bei elektrischen Batterien Verwendung finden, worunter sich jedoch u. a. auch eine schöne Menge Osmiumsäure, Bor, Silicium etc. befinden.

Die französischen Thon- und Glaswaaren, Rohprismen für Leuchtthürme, Linsen etc. von St. Gobain befinden sich im Hofe 4 (Pl. 19), und es ist hier u. a. die Firma

Gosse & Bayeux u. a. mit Ballons zur Dampfdichtebestimmung Porzellanröhren etc. vertreten.

Im nördlich gelegenen gedeckten Hofe befinden sich Platin-Apparate der Firma Desmoutis & Quennessen: Schwefelsäure-Destillations-Kessel mit Erhaltung einer beständigen Höhe der Säure innerhalb des Kessels etc.

Schweiz (Pl. 16, 17).

Im vierten südlichen Seitenflügel begegnen wir am Eingange in die Schweizer Abtheilung der Ausstellung von J. R. Geigy in Basel:

(Pl. 18). Künstliches Alizarin, schönes Anthracen. Methyldiphenylamin nach Bardy & Dusart und Diphenylaminblau.

Beim Ausgang in den bedeckten Hof (Pl. 19) treffen wir zunächst an den Thüren verschiedene Thonwaaren für Chemiker; die übrigen chemischen Produkte jedoch sind im Hofe in der südwestlichen Ecke hinter dem Holzhäuschen aufgestellt und unter diesen bemerkenswerth: Gebrüder Schnorf in Uetikon: Produkte der Soda- und Schwefelsäurefabrikation. Schwefelkies aus Lyon die Basis der Fabrikation, Chlorzink zum Holzimprägniren. Zinnsalz. Eisenbeize für Schwarzfärbereien.

Schiesser, Gabriel in Hard: Weinsäure aus dem in den Aetzküpen gesammelten Niederschlag regenerirt. Ruef, J. H. & Söhne: Bleiweiss. Steinfels, Friedr. in Zürich: Seifen.

Buchlmann, Jakob: feuerfester Thon und Lehm.

Grossbritannien (Pl. 14, 15).

Die englischen Colonien (Pl. 15) in Indien, Queensland, Neuseeland, Australien und dem Cap, treffen wir in der 6. rechten Seitengallerie. Die vielen interessanten Produkte verdienen eine genaue Besichtigung. Wir nennen nur einige davon. Ein grosser Block Ceylongraphit. Diamanten aus den neuen Gruben vom Cap der guten Hoffnung. Eine Glocke und Kugeln aus Eisen nach der in Tasmanien üblichen Rennarbeit dargestellt. Die Milch des *bully tree* aus welcher die Balata gewonnen wird. Die Erze, Kohlen, Conserven u. dergl. in grosser Menge. Ferner ein grosser Block Malachit etc.

Die Ausstellung, welche England in der dritten Gruppe veranstaltet hat, ist der grossen Bedeutung der chemischen Industrie dieses Landes wenig entsprechend. Dieselbe befindet sich im 7. nördlichen Seitenflügel und schliesst sich an die sehr bedeutende Ausstellung der Glasfabriken und Thonwaarenfabriken Grossbritanniens im Haupttransepte an.

Unter letztere wollen wir Wedgwood, der nebst einer Fülle seiner schönen bekannten Objecte auch die Copie der berühmten Portlandvase ausgestellt hat, Minton mit seinen eigenthümlichen Majolika-Imitationen und Copeland mit den schönen durch weichen Ton ausgezeichneten figuralen Darstellungen nennen. Doulton hat seine Graphittiegel und seine bekannten Apparate für die chemische Industrie in dem obengenannten Seitenflügel (Pl. 14.) ausgestellt.

Die Alkali-Industrie ist hier durch die Firmen Hutchinson, John & Co., die *Newcastle chemical works* (C. Allhusen & Co.) und, Runcorn Soap & Alkali-Co. mit der gewöhnlichen Produktion dieser Industrie, die erstgenannte Firma auch mit wiedergewonnenem

Schwefel repräsentirt. Von den einzelnen Aufstellungen erscheinen uns folgende bemerkenswerth:

C. Berger; Spence & Co. in Manchester: Alaun und phosphorsaures-Ammon aus natürlicher phosphorsaurer Thonerde (Rodondo Phosphat).

Smith, P. u. H., & Co. in Edinburgh: Chemisch-pharmaceutische Präparate, namentlich eine grosse Menge Meconsäure, sehr schönes Caffein, Ergotin, Cryptopin und andere Basen des Opiums.

Dinnerfond & Co.: Magnesium, Magnesiumpräparate, citronensaures Lithium etc.

Wilkin & Clark: Chromsaures Kali aus ungarischem Chromeisenstein.

Whitwell in Stockton: Modelle eines Hochofens mit Regenerativfeuerung.

Calvert, F. C., & Co. in Bradford: Carbolsäure, Cresylsäure, Pikrinsäure, Carbolsäureseife etc. Johnson Mathey & Co. in London: Grosse Platinblase zum Concentriren der Schwefelsäure. Platinapparate zum Scheiden des Goldes nach Matthey. Palladium, natürliches Platin, Gewichte aus Iridium-Platin und Platinröhren etc.

British Seaweed-Co., Dalmuir bei Glasgow: Die nach Stanford's Prozess aus Seetang gewonnenen Kalium- und Jodverbindungen und die zur Benutzung in den Cloakentonnen brauchbare Seetangkohle, aus welcher nach erfolgtem Gebrauche Ammoniaksalze dargestellt werden.

Im westlich von hier gelegenen Hofe die Verwerthung von Abfallsprodukten durch Muster veranschaulicht. Rechts hiervon Ludwig Mond's Methode zur Wiedergewinnung des Schwefels, durch Zeichnung und Produkte dargestellt; ferner Dünger-Sorten, herrührend von dem A.-B.-C.-Prozesse.

Links: Emil von Erlanger: Sammlung verschiedener Telegraphen-Kabeln in 85 Nummern. Minton's Flurplatten.

John Mc. Nicol: Holzstoff für Papierfabrikation aus Holzarten und Bambusrohr mit Anwendung von Soda bereitet.

Amerika (Pl. 11).

Die beiden dicht an die Westportale anschliessenden Seitenflügel sind der Ausstellung Nord- und Süd-Amerikas gewidmet. Im linken südlichen Theil treffen wir Apparate zur Erzeugung moussirender Getränke aller Art, Graphit und andere Erze; rechts unten Alkaloide und Bromkalium von Ch. T. White & Co. in New-York. Bleiweiss, Wintergreenöl, fette Oele etc. von mehreren Firmen, Fleischextrakt und Petroleum-Sorten.

Im rechten oder nördlichen Theile (Pl. 12) treffen wir zunächst im mittleren Schrank: Erze und zwar Blenden, Bleiglanze, in

Krystallen von bemerkenswerther Grösse, Galmei Eisenerze, Steinsalz sammt Cannelkohle aus Indiana, rechts an der Wand gebleichtes Chinagras nach Dr. Collyer. Links an der Wand stehen Steinsalz, natürlicher Schwefel in Form von eckigen lichtgelben Massen von Utahdry Canon District, Baumaterialien vom grossen Marmortempel am Saltlake, Blei-, Kupfer-, Silber-Eisenerze etc., dann Kobalt und Nickelpräparate von den Minen in Pennsylvanien; seltenere interessante Mineralien von Californien.

Weiter rückwärts sind die mit Naturprodukten reich ausgestatteten südamerikanischen Staaten vertreten: Kohle, Petroleum, Anthracit von Venezuela, natürliche Phosphate von der Insel El Carmen, Urao von Mesidam, Erze, natürlicher Schwefel von Cusupano, Indigo von San Sebastian, Curare in niederen Original-Fläschchen der Indianer, Zucker, Guttapercha, Mineralien (rohe Diamanten), Itacolumbit, Beryll etc., Erze, Thonwaaren und Spirituosen (darunter Branntwein aus Orangensaft) von Brasilien.

3. Der östliche Transept.

Oesterreich (Pl. 28—30, 32).

Im östlichen Transept begegnen wir zunächst mehrere Aufstellungen von Glaswaaren. Links: namentlich A. Ziegler in Nürchan, welcher alle Stadien der Fabrikation geblasener Spiegel zur Ausstellung bringt, dann rechts im ersten Seitenflügel die Firma L. Lobmeyer in Wien, welche in Verbindung mit mehreren der hervorragendsten Fabriken höchst anerkennenswerthe Leistungen aufzuweisen hat. Den Hintergrund dieses Flügels haben mehrere Siderolithfabriken und (rechts) Töpfer eingenommen, welch'n letzteren in der Anfertigung ordinarer Töpferwaaren, nach Art der alten Majolika, namentlich mit Berücksichtigung der niedrigen Preise ihrer Waare, sehr Lobenswerthes geleistet haben.

Der zweite linke Seitenflügel (Pl. 30) wird von den österreichischen Uhrmachern und den Mechanikern eingenommen.

Wir nennen einige der für Chemiker interessantesten Objecte.

G. A. Lenoir mit einer Collection schöner und seltener Mineralien. Noë: Thermosäule mit Gasheizung, zu elektrolytischen Versuchen geeignet. L. J. Kappeler: Sammlung vorzüglicher Thermometer, Barometer und Aräometer. In der Mitte: Starke und Kammerer: Apparate zur Spectralanalyse. Links: Franz Batka in Prag und Weinzierl in Wien: chemische Apparate aller Art. Heinrich Kappeller: Thermometer, Aräometer etc. Hauck: Eine Luftpumpe mit freiem Kolben (nach Art der Deleuil'schen Pumpe *à piston libre*). Natterer's bequemer und gefahrloser Compressionsapparat zur Verflüssigung der Kohlensäure nebst Vorrichtung für ein Knallgasgebläse. Prof. Töpler's Quecksilberluftpumpe.

In dem an diese Flügel anstossenden westlichen gedeckten Hof: Hentschel: Thermometer, Kaliapparätchen etc., ferner eine Sammlung von Petroleummess- und Aufbewahrungsapparaten.

Im gegenüberliegenden zweiten und eingedeckten Hofe (Pl. 29) treffen wir die Ausstellung Oesterreichs in der Gruppe der chemischen Industrie. Gleich rechts an der Wand finden wir einige Zündhölzchenfabrikanten, mit Ausnahme Fürth's, der in der mittleren Reihe desselben gedeckten Hofes, und A. M. Pollack's, der seine Produkte in der Rotunde aufgestellt hat. Weiter hinunter schreitend, Produkte der metallurgischen Industrie, welche aber nur zum geringen Theil hier vertreten sind, da die hervorragendsten Firmen eigene Pavillons hinter dem Industriepalast aufgeführt haben. Ein hoher Schrank auf der linken Seite dieser rechten Tischreihe birgt die sehr interessante Sammlung der Boryslawer Actien-Gesellschaft: natürlicher Ozokerit von den verschiedensten Fundorten, welche das Vorkommen dieses Körpers mit Kochsalz und Gyps zur Anschauung bringen. Umgeschmolzener Ozokerit. Erdöl aus Galizien etc.

Es folgen hier rechts an der Wand mehrere Sorten von Graphit.

Mit Graphiten ist Oesterreich gesegnet und besonders liefern Böhmen, Steiermark und Niederösterreich schöne Waare, welche sich des lebhaftesten Exportes, namentlich zur Schmelztiegelfabrikation, nach England erfreut.

In erster Linie müssen die Raffinade der fürstlich Schwarzenbergischen Graphite von Schwarzbach in Böhmen genannt werden, an die sich die Produkte der benachbarten Mugrauer Gesellschaft reihen. Aus Steiermark treten uns die feuerfesten Rohgraphite der St. Lorenzer Gewerkschaft entgegen und Niederösterreich ist durch den Graphit von Kaba an der Donau, Mähren durch Müglitz vertreten.

Nebenan in der Ecke die Fossilien, Brennstoffe, Steinkohlen der Ostrauer, Pilsner und Radnitzer Becken, die älteren Braunkohlen von Köflach in Steiermark, die interessanten bituminösen Braunkohlen von Falkenau in Böhmen, endlich die Torfe der böhmischen Lager bei Chlumietz und der Salzburger Torfmoor-Gesellschaft (Biermoos).

Wenn wir nunmehr in der Mittelreihe der Kästen hinauf (gegen Norden) schreiten, so können wir bezüglich der, die Verwendung der Fette und des Erdwachses gegründeten Industriezweige Folgendes bemerken: Links: Carl Hochstetter: Paraffin und Produkte der Verarbeitung des Ozokerites. Rechts: Ueblein: Stearinkerzen, dann Taussig, Weineck in Stockerau, Franz Fischer in Simmezring und Georg Hartl in Wien mit grossen Blöcken verschiedener Seifen. Franz Perl in Aussig: Produkte der Verarbeitung des Erdwachses und der Destillation der Braunkohlen. Rechts: die altberühmte Firma Chiozza in Triest mit Olivenölseifen und

ähnlichen Produkten. Links: die Ceresinfabrik in Stockerau mit einem dem Wachse täuschend ähnlichen und direct aus Ozokerit dargestellten Produkte, dem Ceresin, welches sich angeblich, ohne eine Farbenänderung zu erleiden, bis 215° C. erhitzen lässt. Kerzen aus Ceresin und Blumen etc. aus derselben Masse. In der Mitte: Wagenmann & Co. mit Nebenprodukten der Petroleumfabrikation, worunter namentlich ein auf den meisten Eisenbahnen in Anwendung stehendes Maschinenschmieröl, dann Paraffin, nach einer eigenthümlichen Methode durch Extraction gereinigt.

In mehreren Schränken dieser Abtheilung die reichhaltigen und schönen Ausstellungen von Toilettegegenständen und Parfümeriewaaren: Calderara, Bankmann, Jac. Perl, Diedek u. A.

Die Firma Treu, Nuglisch & Co. hat in der Rotunde ausgestellt.

Denselben mittleren Theil des Hofes hinab schreitend (südlich), betrachten wir die Ausstellungen der rein chemischen Industrie. Links an der Wand: Zinkweiss der Peterswalder Fabrik des Grafen Larisch, dann im ersten linken Seitenschrank: Farbwaaren, daneben eine die Harzung der Schwarzföhre in Niederösterreich illustrirende Ausstellung, dann die Ausstellung der Salinen-Produktengesellschaft in Kalucz, die einen Theil ihrer Rohmaterialien auch auf der rechten Seite dieses Hofes zur Ausstellung gebracht hat. Sylvin, Kainit, Kalisalpeter aus der Fabrik der Gesellschaft in Simmering bei Wien. Rechts: Traubenzucker; dann im Mittelschrank:

Die chemische Fabrik von Wagemann, Seybel & Co. in Liesing. Diese stellt zunächst ihre wichtigsten Rohmaterialien aus, als Schwefelkiese von Bösing bei Pressburg in Ungarn (wo Seybel auch eine eigene Schwefelsäurefabrik betreibt), Chromeisensteine von Steiermark, gebrauchte Laming'sche Masse aus den Wiener Gasanstalten u. dgl. aus. Unter den weiteren Objekten dürften neben den gewöhnlichen Produkten des Sodabetriebs besonders Wasserglas, die aus Bauxit erhaltenen Thonerdepräparate, Beizen, dann Chrompräparate, Weinsäure und Traubensäure, deren Erzeugung aus Weinhefe ein für Oesterreich besonders wichtiger Industriezweig geworden ist, endlich Ferrocyancalcium, Berliner Blau und Blutlaugensalz aus gebrauchter Laming'scher Masse, reines kohlensaures Ammon interessiren.

Links: Produkte der Alkaliindustrie der ersten österreichischen Sodafabrik zu Kruschau in Mähren (von Miller und Hochstetter), worunter regenerirter Schwefel nach Schaffner's Methode.

Rechts auf der gegenüberliegenden Seite: Die chemische Fabrik zu Aussig, welche von Dr. Max Schaffner geleitet wird. Dieselbe hat alle Produkte des Alkalibetriebes, dann chlorsaures Kali, unterschwefligsaures Natron aus Sodarückständen, ferner den nach Schaffner's Methode regenerirten und unter Wasser umgeschmolzenen

Schwefel aus Sodarückständen (Zeichnungen, diesen Ausschmelzapparat und den Füllungsapparat darstellend, sind im Gebäude für die additionelle Ausstellung ausgestellt), endlich eine grosse Menge Thallium aus Flugstaub ausgestellt. Dieselbe Firma hat ferner einen vollständigen Apparat zur Condensation der Salzsäure, bestehend aus einer Reihe von Woolf'schen Flaschen und den aus Thonröhren zusammengesetzten Condensationsthürmen, ausgestellt, welche interessante Aufstellung sich leider weit entfernt hinter dem östlichen Ende der Maschinenhalle befindet.

Links: Blutlaugensalz in grossen schönen Krystallen und Krystallgruppen von Carl Hochstetter und Schickhardt in Brünn.

Wenden wir uns hier links herum, so gelangen wir in das zweite Seitenschiff des gedachten Hofes, und gewahren zunächst Farbwaaren, Lacke, Bleizucker und die Produkte des Lukewitzer Bergamts, einem der ältesten Werke Oesterreichs; ferner ätherische Oele. Dann rechts an der Wand die chemischen Produkte der v. Gosleth'schen Fabrik in Hratsnigg (Steiermark): Soda, Salpeter, chromsaure Salze. Links in dem Gange gegen der Mitte zu: Carl Rademacher: Phosphorsaure Salze, welche aus den beim Entphosphoren der Eisenerze in Kladno fallenden Nebenprodukten gewonnen werden.

Produkte der Seesaline Pirano, namentlich Brom. H. Dingler in Ostrau: Produkte aus Ozokerit. Dr. J. Schorm in Wien: Lepidolith und Produkte aus demselben: kohlensaures Lithion, weinsaures Caesium, Caesium-Rubidium- und Caesium-ubidium-alaun, metallisches Lithium und Rubidium aus Lepidolith, Thallium-Alaun, Trimethylaminalaun etc.

Weiter oben die Ausstellung der grossen Albuminfabrik von Hofmeier in Prag und an der Wand schöne chemisch-pharmaceutische Präparate von Reisser & Alder in Wien. Dann die Produkte der Petrowitzer Soda-Fabrik des Grafen Larisch.

In dem rechts von diesem gedeckten Hof gelegenen offenen Hofe befinden sich die österreichischen Thonwaaren für Chemiker und chemische Fabriken, mit Ausnahme der hinter der Maschinenhalle untergebrachten Produkte der Aussiger Fabrik. Grade vor dem Eingangsthor unseres Hofes steht im Parke der Pavillon der Firma J. D. Starck (Pl. 4), welcher schon deshalb einen Besuch verdient, weil uns hier die chemische Industrie auch in jener Form entgegentritt, in welcher sie im vorigen Jahrhundert in Böhmen entstand.

Im Innern des Pavillon hängen Pläne und Photographien der vielen seit 1792 von dieser Firma gegründeten Werke.

An der Aussenseite bemerken wir die verschiedenen Rohmaterialien: Braunkohlen, Steinkohlen des Falkenauer und Radnitzer (Pilsen) Beckens, die feuerfesten Thone von Wildstein etc. Schwefelkies von Littmitz, Hromitz und Altsattel. Alaunschiefer und daneben Stass-

furter Steinsalz, welches gegenwärtig bei der Glaubersalzbereitung Anwendung findet.

Unter den Produkten der Fabrikationszweige Stark's begegnen wir neben den Vitriolen und Alaun, der rauchenden Schwefelsäure sammt den zu ihrer Darstellung nothwendigen thönernen Retorten und Vorlagen, dann durch Destillation der Kiese gewonnenen Schwefel, gleichfalls sammt den hierzu nöthigen länglichen Röhren; ferner dem caput mortuum, welche von Stark durch Abrösten und Glühen theils mit, theils ohne Zusatz von Kochsalz in 57 Nüancen von hochroth bis havannahbraun dargestellt wird und einen bedeutenden Exportartikel bildet. Eine Sammlung von Instrumenten und Apparaten zur Tafelglas- und Hohlglasfabrikation, sowie verschiedene Objecte der einzelnen Zwischenstadien dieser Methode illustriren dieselbe. Glashäfen etc. vervollständigen diese interessante Kollektion.

Am Schluss dieses Kapitels bemerken wir, dass Prof. Hlasiwetz in seinem Laboratorium (Wieden. Technik) eine sehr interessante Zusammenstellung, der in seinem Laboratorium dargestellten neuen chemischen Verbindungen ausgestellt hat.

Ungarn (Pl. 31, 33).

Im östlichen Transept weiter schreitend gelangen wir beim 5. Flügel nach Ungarn, wo sich die Ausstellung der Ober-Ungarischen Opalgruben befinden und die Firma Fischer & Herend den ganzen mittleren Raum des Transepts mit ihrer reichhaltigen Collection schöner Porcellangegenständen eingenommen hat. Der südliche Seitenflügel (Pl. 33) enthält am äussersten Ende die Ausstellungen der ungarischen Berg- und Hüttenwerke.

Rechts die Eisen-Industrie Siebenbürgens und Ungarns in der Mitte Schemnitzer und Kremnitzer Gold und Silbererze, Produkte und Modelle des Amalgamationsprocesses und der Aufbereitung; Münzen. Links Erze und Produkte der Schmoellnitzer Hütte, Erze von Aranyidka und Felsobánya (Tellurerze). Marmoroscher-Salz und Quarze (sp. Marmoroscher-Diamanten). Verespatak in Siebenbürgen mit sehr schönen Mineralien: Tellurerze, Gediegenes Gold, Gediegenes Amalgam, Quecksilber und Antimonerze aus Maderspach.

In dem östlichen, neben dieser Galerie befindlichen gedecktem Hofe treffen wir unter andern den Schwefel von Ratoboy in Cerovatien und die Salinenprodukte von Marosch Ujvár. Der nördliche Seitenflügel (Pl. 31) an dessen Eingang die Ausstellung der Kerzenfabrik Flora in Pest steht, enthält die chemischen Produkte der ungarischen Industrie, unter welchen vielleicht die folgenden Objecte interessiren dürften: Dr. Wagner in Pest: pharmaceutisch-chemische Producte, Magnesia-präparate, Tellurmetall, Cognacöl. Rósza Lajos in Pest:

Weinsäure, Weinstein, Seignettesalz, Vitriol. Ferner eine Ausstellung von Cementkupfer, Vitriole, Zündhölzchen etc.

Die österreichische Unterrichtsabtheilung (Pl. 82).

Im östlich, neben der ungarischen nördlichen Galerie gelegenen Hofe, finden wir beim Eintritte zunächst die Ausstellung des österreichischen Unterrichtsministeriums: zuerst die Volksschulen, dann die Mittelschulen mit Lehrmittelsammlungen, worunter links besonders die schönen einzelnen Krystalle von chemischen Verbindungen des Mariahilfer Real- und Obergymnasiums und in demselben Schranke: Dr. Willigk's populäre Darstellung des Brennwerthes verschiedener Kohlen und Holzarten; dann die Hochschule, rechts Prof. Niemtschik's Krystallen und Mineralien; Hofrath Hyrtl's anatomische Präparate.

Nun kommt die Ausstellung der Wiener anthropologischen Gesellschaft; und in zwei Kästen rechts und links die des österreichischen Apothekervereins mit verschiedenen pharmaceutischen Droguen und Präparaten, Rubidium- und Cäsiumverbindungen. Die Ausstellung der k. k. geologischen Reichsanstalt: von rechts nach links, Oesterreichs nutzbare Gesteine, Bausteine, Gypse, feuerfeste Materialien, hydraulische Kalke, dann links Erze und Kohlen, v. Hauer's schöne Sammlung von Krystallen chemischer Verbindungen.

An der linken Wand v. Hochstetter's Modelle von Vulkanen aus Schwefel angefertigt.

Hinter dieser Abtheilung, in der 2. Hälfte des gedachten Hofes: Baumaterialien, Gasuhren, Gasretorten der *Imperial continental gas-association* in Wien. Links an der Wand: Modell des ringförmigen Ziegelofens, Modell einer Gasanstalt für 8. Mill. Kub. Fuss Gas per Jahr.

Russland (Pl. 84).

Im Haupttransepte rechts treffen wir zuerst die Eisenindustrie Russlands, durch Erze und Hüttenprodukte zur Anschauung gebracht; ferner Kupfer und Zink, und gegen die Mitte zu, die Staatsminen Russlands mit Kohle, Blei und Zink.

Am Eingange in die südliche Gallerie befinden sich interessante Malachit-Gegenstände; an der rechten Wand folgen:

Paschkoff: Kupfer, Carbolein in Würfeln und Kugeln vom Ural.

Ein Modell eines Zinkdestillir-Ofens, daneben grosse Stücke einer prächtigen Kohle.

Gillis aus Petersburg: Chromeisensteine.

Kriegsmann aus Riga: Eine hübsche Kork-Ausstellung.

Nun folgen mehrere Ausstellungen der russisch-polnischen Zuckerfabriken mit ihren grobkörnigen Raffinaden.

Hierauf treffen wir die Kollektion von Seifen und Parfümerien. Dann folgt die Firma: Ch. Berg in Odessa: Ultramarin, Bleiweiss, Lacke, und andere Mineralfarben.

L. Spies in Warschau: Düngmaterial.

In der Mitte der Gallerie im Kasten rechts: Pottasche aus schwefelsaurem Kali nach Art des Kopp'schen Sodaprozesses; Ferrocyannatrium, Rhodankalium, Rhodankupfer, aus Gasrückständen (Lamming'scher Masse).

Nun auf die linke Seite:

Theer- und Terpentinöl. Daneben die Firma:

P. Wuschkoff à Elabauga: Chromsaures Kali, Alaune, Kupfervitriol.

A. Schlippe in Plessenskoïe: Essigsäure, Oxalsäure, Borsäure, essigsaure, oxalsaure, salpetersaure, milchsaure und andere Salze, arsensaures Kali, Vitriole etc.

Hirschmann, Kijevski & Scholze: Produkte der Kryolithsoda Fabrikation.

Das Ende der rechtsseitigen Ausstellungen bilden die Destillations-Produkte der russischen Boghead-Kohle: Rohes Oel, Naphta, Kerosin, Maschinenöl, Rohparaffin, raffinirtes Paraffin, Coaks.

In den Mittelgang gelangend treffen wir links in einem Fläschchen auf hübschem Postamente: Trimethylessigsäure von Butlerow (90 Grm.). Daneben befinden sich Phosphoritkugeln vom Dniester.

Hierauf folgen die Salinen-Produkte der Firma:

Schuwalof im Gouv. Perm: Darunter interessant: Kochsalz nach der Formel $NaCl + 6 . H_2O$ (durch Frost gewonnen).

Ferner Kochsalz aus den Kirgisen-Steppen sammt den zu seiner Gewinnung gebräuchlichen Instrumenten.

Gegen das Ende dieser Austellungen die Produkte der chemischen Fabrik von

N. Lépeschkine in Moskau: Farb-Materialien, als Garancine, Karmin etc. und Beizen: Zinnsalz, Alaun, Vitriole, Säuren, Amoniak etc.

In dem gedeckten Hofe für die Ausstellung des Marineministeriums befinden sich Apparate und Präparate für galvanoplastische Zwecke.

In der südlichen Gallerie links treffen wir die Cemente, Gypssteine und Thonwaaren Russlands.

In der nördlichen Gallerie befinden sich am Ende rechts: Apparate zur Oelgewinnung, daneben der trans-kaukasische Thee in einer hübschen Vase. Unmittelbar neben der Ausgangsthür treffen wir die Produkte des Kupferbergwerkes Kedabeg im Kaukasus der Firma Siemens in Tiflis, daneben die Produkte einer Photogenfabrik zu

Larzkie-Kolodzi im Kaukasus, ferner kaukasische Erze, als: Silber, Kupfer, Schwefel und Eisenerze.

An der linken Wand begegnen wir der Stearin- und Seifenfabrik von Damscheff in Tiflis.

Der Orient. Japan. China.

Griechenland hat im Haupttransepte rechts: rohen und raffinirten Schwefel, Erze aller Art, Chromeisenstein, Santorinerde, schöne Manganite, eine silberhaltige Bleiflosse, aus dem Alterthum herrührend aufgestellt.

Die Türkei. Im Transepte D. Abdulah Bey: Sammlung von Mineralien, Erzen und Fossilien des Borborus, ferner eine Kollektion von Opiumsorten, rechts hiervon eine grosse Menge Rosenöl. In der 7. südlichen Seitengallerie die Ausstellung der afrikanischen Länder, unter welchen allenfalls die Produkte Aegyptens (Pl. 35): Schwefel, natürliche Soda (31 pCt.), Zucker etc. interessiren dürften.

Rumänien hat am Ende des 7. nördlichen Seitenflügels ausgestellt: Seifen und Kerzen, Erdwachs, Schwefel und Paraffin, Kohle, Steinsalz.

Japan (Pl. 36) im letzten nördlichen Seitenflügel grosse künstliche Objekte und Kugeln aus Bergkrystallen, Schnellwaagen der japanesischen Münze, Mineralien.

China (Pl. 37): Sehr interessante Mineralien im eingedeckten chinesisch-japanesischen Hof, namentlich:

Rechts, Mitte: Kohle und Petroleum von Formosa, dann Kaolin und eine reiche Auswahl von Thonwaaren aller Art; links vorn, Eingang aus dem Transept: Zucker, Kohlen, Roheisen, Indigo, Lampenruss, Zinnober, menschlicher Dünger mit Strohasche vermengt und zum Transporte geeignet. Wachs und eigenthümliche in Formen gegossene Wachskerzen.

B. Die Pavillons hinter dem Industriepalast.

Pavillon des k. k. Ackerbau-Ministeriums (Pl. 58).

Beim Eintritte durch das südliche Eingangsthor gewahrt man im mittleren Dome 4 pyramidenförmige Objekte, und zwar vorne rechts eine aus den Erzen und Produkten der Brixlegger Kupferhütte, links die zweite aus den Pribramer Produkten, die dritte aus Steinsalz von Wielizka (schöne Krystalldruse, Haarsalz und verschiedene Mahlsorten von Salz) endlich die vierte aus sogenannten Fudern (Stöckeln) der Salinen des Salzkammergutes gebildet.

Uns in die rechte Seitengallerie wendend, gelangen wir zu den Präparaten thierischen und pflanzlichen Ursprunges (viele derselben in den den Ergebnissen der quantitativen Analyse entsprechenden

Mengen aufgestellt) ferner zu den Pflanzenkulturen in Wasser, Gesteins- und Bodenarten. An der vom östlichen Seitenthore rechten Wand Wasserkulturversuche mit Reben: Links Ausstellung der Weinbauschule zu Klosterneuburg: Physikalische und chemische Apparate; analytische Apparate des Laboratoriums der chemischen oenanthologischen Versuchsstation in Klosterneuburg. Vor dem Pavillon rechts befinden sich ebenfalls Kultur-Versuche dieses Institute.

Wir gelangen hierauf zum Verbindungsgange des südlichen und nördlichen Traktes. In demselben befinden sich Holzverkohlungs-Modelle und andere forstwirthschaftliche Gegenstände.

Geradeaus an der Rückwand des nördlichen Traktes, der die Maschinen des land- und forstwirthschaftlichen Betriebes enthält, steht auf einem Postamente der historisch-merkwürdige Pflug Kaiser Josef II.

Wir bemerken hier weiter Muster verschiedener Pottaschen (aus Buchen, Eschen, Ahorn, Tannen etc.).

Links von dem erwähnten Verbindungsgange, auf der nördlichen Seite sind die Produkte und Modelle der Salinenwerke Ischl, Ebensee, Hallstadt und Aussee: Muster vom Ischler Haselgebirge, Modelle von Sudpfannen und Oefen, ferner von den verschiedenen Formen der Lettenhüttwehren und des Abbaues der verschiedenen Werke.

Auf der südlichen Seite von West nach Ost in den Fensternischen die Erze, Hüttenprodukte, Karten und Modelle, ausgestellt von den verschiedenen wichtigen österreichisch-ärarischen Montanwerken:

Pribram: Schöne Erzstufen (gediegenes Silber, schöne Schwerspathe, Kalkspathe, Sammtblende, Goethit, Pyrite etc.), Modelle aus der Aufbereitungshütte: Stossherd, Kehrherd, Setzsieb, Treibherd etc., interessante Gruben, Lagerungs-, Niveau- und statistische Karten. Graphische Darstellung der Silber-Produktionen etc.

Joachimsthal mit seinen schöner Erzvorkommen und den Produkten der Uranoxyd-Fabrikation; eine schöne Stufe von Rothgültigerz, prächtige Kalkspathe, Ritlingerit etc.

Idria mit einer vollständigen Kollektion seiner verschiedenen Erze; Pläne, und gegen die Mitte zu ein Gefäss mit 15,000 Pfund Quecksilber auf dessen Oberfläche eine grosse Eisenkugel schwimmt.

Raibl mit seinen Röhrenerzen und Hüttenprodukten sammt Plänen und Karten.

Endlich treffen wir hier auch die Ausstellung der k. k. chemischen Fabrik in Nussdorf: Mineralsäuren, besonders reine, aus sicilianischem Schwefel dargestellte, im Platinkessel concentrirte, und dann aus Glasretorten destillirte Schwefelsäure.

Sworsowicze mit seinen reichen Schwefelstufen.

Brixlegg mit seinen interessanten Kupfererzen und daraus erhaltenen Produkten: Schönes Rosettenkupfer, krystallisirtes Silber etc.

Der Pavillon der additionellen Ausstellung, betreffend die Geschichte der Gewerbe und Erfindungen in Oesterreich (Pl. 56).

Dieser Pavillon enthält rechts vom Eingang. Hofrath v. Schrötter's amorphen Phospor nebst einigen die Entdeckung desselben illustrirende Apparatchen, ferner in der Ecke rechts ältere pharmaceutische Apparate, dann Oelbilder, des Schaffner'schen Apparates zur Fällung und Umschmelzung des Schwefels beim Processe der Wiedergewinnung desselben aus Sodarückständen. Ein Oelbild, betreffend die Einrichtung der Bleikammern, wie solche zu Lukawitz in Böhmen am Anfange unseres Jahrhunderts zur Gewinnung der Schwefelsäure verwendet wurden. Die Portraits folgender um die Entwickelung der chemischen Industrie in Oesterreich verdienter verstorbener Männer: v. Reichenbach, der Entdecker des Paraffins; J. Schreder, der erste, welcher in Wien nach Gay-Lussac's Verfahren, Stearinkerzen machte; J. D. v. Stark, der Schöpfer der Vitriolindustrie Böhmens; Stefan v. Römer, der bekannte Zündhölzchenfabrikant: v. Herbert, Begründer der grossen Bleiweissindustrie Kärnthens; K. Wagenmann, Gründer der Linsinger chemischen Fabrik. Der Name Brehm verewigt den ersten Industriellen, welcher im Jahre 1833 zu Schlan in Böhmen die Anwendung von Kies zur Schwefelsäurefabrikation begann. Die Portraits P. T. Meissner's und von Jacquin's finden sich mit andern Portraitgruppen in demselben Pavillon.

Pavillon der k. k. priv. Staatsbahn-Gesellschaft.

Vom Eingang rechts in der Mitte die Darstellung des Hauptflötzes von der Kohle zu Steierdorf in seiner natürlichen Lage und Mächtigkeit von 14 Fuss.

An der Wand die Zeichnung des Coaks-Hoch-Ofens von Anina, Eisenproben von Anina und Resicza, eine Collection von Schlacken, Bessemerstahl-Proben (Festigkeitsprobe). In der Mitte (Rückseite der Darstellung des Steierdorfer Kohlenflötzes) eine schön geordnete, interessante Sammlung der Kohlen, Mineralien und Erz-Vorkommen von Steiendorf, Resicza; dann Eisenerze von Moravicza und Dognaczka. Darüber schöne grüne Granaten und schön krystallisirtes Magneteisen (Rhomben); ferner eine Sammlung von Schwefelkies, Arsenkies, Auripigment von Moldava; dann Realgar, Vesuvian, schöne Kalkspatstuffen, Buntkupfer, Bleiglanz, Wismuthglanz, Molybdänglanz und Kupferkiese von Szaczka Moldava und Dognaczka, Schwefelkies-graupen mit 45 pCt. Schwefel für den Gerstenhöfer'schen Röstofen. Geognostische Karten vervollständigen diese Sammlung.

Neben dem nördlichen Ausgange befinden sich die Produkte der Oravicraer Paraffin- u. Mineralölfabrik (Hochstetter & Co.): Bituminöser Schiefer (10 pCt. Bitumen) von Steierdorf, Rohöl; Benzin, Ligroin, Photogen, Petroleum, Gasöl, Spindelöl, Paraffinöl, Maschinenfett, Wagenschmier, Theer, Pech; Halbprodukte in Paraffin und Reinparaffin.

Um die Ecke herum sind die Produkte der Metallhütte und Schwefelsäure-Fabrik in Neu-Moldava: 2 Blöcke Schwefel-Kies, Schwefelsäuren, silberhaltiges Kupfer, Blei, Kupfervitriol, Blicksilber, Bleiglätte, daneben gehämmertes Kupfer und Holzkohlen. Es folgen hierauf feuerfeste Thonwaaren (Körper für Bessemerbirne), feuerfeste Rohmaterialien, Kalke und Cemente.

Zwischen dem Pavillon der Staatsbahn und dem folgenden — Kärnthner — stehen 2 Säulen aus Kladnoer Kohle, wovon die rechte die obere, und die links die untere Flötzhälfte darstellt, in einer Gesammtmächtigkeit von 11.4 Meter.

Hinter diesen Kohlensäulen an der östlichen Aussenwand des Kärnthner Pavillon unter einem Zelte, befindet sich eine Collection der *Société des Bitumes natives et des Asphaltes de l'Adriatique:*

Asphalte von Brazza, Pascale abata, Val Romano, Foccia etc. Ferner Schwefel aus dem Bitumen- und Schwefelgemenge von Foccia, Theer (Goudron) und endlich Produkte aus den Asphalten.

Pavillon der Montan-Industrie Kärnthens. (Pl. 54).

Rechts die Blei- und Zinkerze (Röhrenerze-, Zinkblendehülsen mit Bleiglanz-Ausfüllung), eine schöne Stuffe gediegenes Wismuth und geognostische Karten vom Bergbau zu Raibl; daneben die Erze und Produkte der Bleiberger Bergwerks-Union. (Wulfenit, Galmey etc., Meninge, Massicot, Glätte etc. In der Mitte grosse Erzstufen und eine konische Säule aus Bleiröhren, dahinter Bleibleche und stärkere Röhren.

In einem besonderen Kasten die seltenen und schönen Erzstufen Bleiberg's: (Anglesit, Cerusit, Wulfenit, Galenit, Sphalenit, eine prächtige Stuffe Hydrozinkit). Nicht weit hiervon, an der rechten und linken Wand die Ausstellung des naturhistorischen Museums von Kärnthen (Geologische, Oryktognostische und Mineralogische Sammlungen). Manche der hier vorgeführten Mineralen bieten durch ihre Schönheit und Seltenheit ein Interesse (Vanadinit, Anglesit, Rutil, Zirkon, Ullmanit, Burnonit, schöne Calcite und Aragonite etc.).

Hierauf gelangen wir zu den Produkten der Hüttenberger Eisenwerks-Gesellschaft, welche mit ihren Erzen, Modellen, Zeichnungen und Eisenproben den ganzen rückwärtigen Theil des Pavillon einnimmt. Bemerkenswerth sind 2 Modelle und zwar: das Modell eines rotirenden Puddlingsofens mit Regenerativ-Feuerung nach

W Siemens und ein Modell eines Torfgas-Schweissofens. Auf einem Postamente unter Glasstürzen sehen wir prachtvolle Stufen von Aragonit.

In der Mitte des Pavillon steht eine Säule, gebildet von Drahtseilen aus verzinktem Eisendraht aus der Fabrik der Wodley-Gesellschaft bei Bleiberg.

Gegen die südliche Eingangsthür zu, an der linken Wand, folgt nun die interessante Collection von Bleiweiss vom Baron Herbert in Klagenfurth, ferner die Produkte der Fabrik von J. Reiner in Klagenfurth: Blei, Glätte, Minium, Bleiweiss und Schrotte; endlich die Sct. Veiter Bleiweissfabrik der Gebr. Puntschert. Schöne Erzsammlungen füllen die Zwischenräume obiger Collection aus. —

Hinter dem Kärnthner Pavillon, etwas gegen Westen, befindet sich der Pavillon der Aktien-Gesellschaft: Innerberger Hauptgewerkschaft (Pl. 53), welcher neben verschiedenen Eisen- und Stahlsorten (Manganstahl), die Kohlen- (Seegraben bei Leoben) Erze und Mineralvorkommnisse des Erzberges bei Eisenerz, sowie ein grösseres Modell desselben enthält, auf welchen die Tagbaue auf Spatheisenstein angezeigt sind.

Westlich von der Kärnthner Bierhalle gelangen wir zum Pavillon der steyerischen Eisenindustrie.

Derselbe enthält neben den Produkten der Eisen- und Stahlindustrie eine vollständige, schön geordnete Sammlung der Erze des Erzberges, ferner die Produkte der Kohlen- und Graphitbergbaue von Fr. Mayer in Leoben, und das Kohlen-Vorkommen von Fohnsdorf: (bemerkenswerth sind 2 Glascylinder, in welchen das Profil der Kohlenformation von Fohnsdorf dargestellt ist). Endlich finden wir hier die Torfe des Murthales und die Bleiweisse der Firma J. Messmer in Rottenmann.

Der Pavillon der Maschinenbau-Actien-Gesellschaft. Vormals Danek & Co. (Pl. 51).

In demselben sind die Maschinen und Apparate für Zuckerfabrikation in der bekannten und soliden Ausführung von obiger Firma ausgestellt. Wir treffen hier einen vollständig adjustirten Robert'schen Diffusions-Apparat, mehrere Robert'sche Apparate verschiedener Construction, Luftpumpen und hydraulische Pressen neben andern interessanten Maschinen.

Vor diesem Pavillon befindet sich der Pavillon mit Asphalt von Seefeld in Tyrol.

Pavillon der Deutschen Montan-Industrie. (Pl. 48. 49. 50).

Die Berg- und Hüttenkunde ist durch eine einheitliche und vollständige Ausstellung der mineralischen Rohprodukte und der daraus gewonnenen Hüttenprodukte des Deutschen Reiches so ausge-

zeichnet illustrirt, dass der Besuch der 3 Pavillons, die der deutschen Metallurgie der Salinen- und Bergkunde gewidmet sind, für jeden Chemiker von Interesse sein wird.

Gleich beim Eintritte in den ersten Pavillon (Pl. 50) treffen wir eine pyramidenförmig geordnete Kollektion, deren Seitenflächen von den Erzen und Produkten der vier interessanten Hütten: Friedrichshütte bei Tarnowitz, Clausthal am Harz, Freiberg in Sachsen und der Mansfeld'schen Hütten gebildet werden. Die Ausstellungen sind proportional geordnet und zwar so, dass der Beschauer ein klares Bild der Fabrikation und der quantitativen Ausbringung der Produkte aus den Erzen erhält. Treffliche Karten und statistisch-graphische Darstellungen unterstützen das Studium dieser Expositionen.

Rechts an der Wand finden wir die Erze und Produkte der die Mansfeld'schen Kupferschiefer bauenden Gesellschaft zu Eisleben: Kupferschiefer, Rohstein, Kupfer und daraus nach der Ziervogel'schen Methode gewonnenes Silber, ferner grössere Gegenstände aus Kupfer und das Modell eines Kupferschieferhochofens mit sechs Formen von der Krug-Hütte.

Hinter der früher erwähnten Pyramide sind die Produkte der königlich sächsischen Hütten zu Freiberg ausgestellt. Die mit vielem technischen Aufwande und Raffinement aus Freiberger und fremden Erzen gewonnenen Produkte treten uns hier entgegen: Metallisches Arsen, Blei, Kupfervitriol, Wismuth, Blicksilber, Raffinadesilber, Gold, grössere Menge Indium, Platin vom Raffiniren des Goldes, weisses, gelbes und rothes Schwefelarsen, Zinnblei, Antimonblei, Weichblei, Zink, Zinkstaub, Zinkgrau, Bleirauch, Schwefelarsen vom Reinigen der Schwefelsäure mit Schwefelwasserstoff herrührend etc.

An der rückwärtigen Wand dieser Kollektion treffen wir die Oberharzer Blei- und Silberhütte Clausthal mit ihren Produkten. Ueber beiden Ausstellungen sind Zeichnung der neueren Schmelzöfen und Karten angebracht.

An der vom Eingange linken Wand treten uns die Produkte der Oberharzer Hütten entgegen, welche aus den Harzer Kupferkiesen, Schwefelkies (Arsenhaltig), Bleiglanz (Silberhaltig) und Bleiglanz mit Kupferkies und Zinkblende erhalten werden, als: Kupfer, Kupfervitriol, kristallisirte arsenige Säuren, Schwefelsäuren, Blei, Glätte, Silber. Daneben die Produkte der Unterharzer Hütten und zwar erstens Produkte des Bleihütten-Betriebes: Bleierze von Rammelsberg, Schwefel von der Haufenröstung und die Produkte des Blei-Verhüttungsprozesses; zweitens: Kupferhütten-Betrieb mit den Produkten der interessanten Okerhütte: Schwefelsäuren, Selenschlamm, Eisenvitriol als Nebenprodukt vom Reinigen der Schwefelsäure mittelst Schwefelwasserstoff gewonnen, Rosettenkupfer,

silberhaltige Kupfergranalien, Kupfervitriol. Vitriolerze aus dem alten Mann im Rammelsberg, Cementkupfer und die Produkte des chlorirenden Röstprozesses des Kupferkieses, endlich Silber. Gleich beim Eingange links die Produkte der königlich preussischen Friedrichshütte bei Tarnowitz in Schlesien: Reines Kaufblei, Silber, Hüttenrauch etc. Diese sowie die Oberharzer Hütten führen den Pattinson'schen Silberconcentrations-Prozess mit Vortheil durch.

Interessante Karten und Pläne geben ein klares Bild über die Förderung und Erzeugung dieser bedeutenden Werke.

Wenden wir uns nun vom Eingange rechts, so bemerken wir eine Collection von Kupfervitriol und metallischem Nickel der Nauenburger Hütte am Bober und gelangen hierauf zur Ausstellung der Oberschlesischen Blei- und Zinkerze sowie deren Aufbreitungsstadien in dem Scharleyer Werke. In den Fensternischen der südlichen Wand sind die Produkte der fürstlich Hohenloheschen Kohlen- und Zinkwerke und daneben die Modelle zur Geschichte der Entwickelung des schlesischen Zinkofens.

Vor dem östlichen Eingangsthore finden wir die Ausstellungsobjecte der vereinigten Königs- und Laurahütte und des Borsigwerks in Oberschlesien. Hier sei bemerkt, dass ein steter Begleiter der Eisengewinnung das Blei und der Zinkschwamm sind, da die oberschlesischen Eisenerze mit Bleiglanz und Galmei brechen. Daneben folgen die Kohlenausstellungen Niederschlesiens. An der nördlichen Wand hinter der vorhin erwähnten Kohlencollection befindet sich in der Fensternische eine lehrreiche Zusammenstellung der täglichen Möllerung nach dem Raummasse bei dem Hochofenbetriebe zu Gleiwitz in verschiedenen Jahren; im Verhältniss 1 : 5000 dargestellt. An derselben Wand: die Collection der Eisen- und Kohlenwerke von Sabrze in Schlesien. An dem nächsten Pfeiler hübsche Stücke Rohbernstein. Hinter der Statue des deutschen Kronprinzen ist neben anderen Erzen ein dichter Kohlenwürfel der schlesischen Gruben des Grafen Henkel-Donnersmark aufgestellt, auf welchen das Erzeugungsquantum für das Jahr 1872 mit 19,803,200 Ctr. verzeichnet ist.

Vor der nördlichen Ausgangsthür befindet sich die reiche und schöne Ausstellung der deutschen Salinenprodukte, und der deutschen Stein- und Kalisalz-Bergbaue, worunter besonders die bekannten Vorkommnisse der Stassfurther und Leopoldshaller Abraumsalze unser Interesse erregen. Es seien hier erwähnt: Eine schöne reine Steinsalzdruse von Friedrichshall in Würtemberg, schöne Stuffen von Stassfurter Sylvin und solche von rein weisser Farbe von Leopoldshall, Boracite, Karnalit, Kainit (wovon ein grosser Würfel, geziert mit einem Adler, in der Mitte liegt), Tachytrit, Astrachanit etc. In der Mitte

des Pavillon steht eine mächtige Pyramide von Steinsalzwürfeln, die an ihren unteren Theile vergleichende statistische Tabellen und Tafeln trägt.

Weiter gegen Westen treffen wir die Erze (Kupfer und Eisen) des Mittelrheins. An der nördlichen Wand hinter den Mineralprodukten des Grossherzogthumes Hessen (Braunstein, Inkrustirungen der Saline Nauenheim etc.) finden wir in den Fensternischen die Erze und Mineralien der Oberpfalz und die Ausstellung des geognostischen Bureaus des k. bayerischen Oberbergamtes München (Graphite, feuerfeste Thone, Zinnober von Obermoschel, Eisenerze, Kupferkiese, Eisenkiese, Bleiglanz, schöner Rosenquarz von Bodenmais, Steinsalz etc.). Gegen die westliche Ausgangsthüre haben die Eisenwerke des Saargebietes mit ihren Mineral- und Kohlenvorkommnissen ausgestellt. Unmittelbar vor der Ausgangsthüre befindet sich eine Collectiv-Ausstellung der interessanten Berg- und Salinenprodukte von Elsass-Lothringen: Produkte der Saline Dieuze (Sudsalz, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure aus Pyrit, Soda, Chlorkalk, Superphosphat, Chlorsaures Kali, regenerirter Schwefel; ferner Gold aus Rheinsand; die Produkte der Erdöl-Bergwerke von Schwabweiler, Lobsann, Bechelbronn; Buschweiler Alaune, die Produkte des Kupfer- und Bleibergwerkes von St. Avold, die der Saline Salzbrunn und noch mehrere andere interessante Mineralien und Salzmuster.

Hinter diesem Pavillon befindet sich der, der Firma Krupp in Essen (Pl. 49) mit seinen Riesenkanonen und einem gewaltigen Block Gussstahl. Vor demselben eine Kohlenausstellung der fürstlich Hohenlohe'schen Gruben in Schlesien.

In dem gegen die Maschinenhalle zu gelegenen dritten Pavillon des deutschen Reiches finden wir hauptsächlich die metallurgische Industrie des Siegerlandes und des Rheins. (Pl. 48).

Beim südlichen Eingangsthore tritt uns die Collectiv-Ausstellung des Siegerlandes entgegen: Eisenerze, Bleiglanz, Fahlerze, Schwefelkies, Kupferkiese, Antimonerze, Zinkblende und Spiegeleisen-Muster. Rechts treffen wir die Produkte des Cöln-Mündener Bergwerk-Aktien-Vereins: Eisen-, Blei-, Kupfer-Betrieb; daneben die Kobalt- und Nickel-Fabrikate von Fleitmann & Witte: Nickel in Würfeln (2 Ctr.), Barren von Nickelkupfer, Nickeloxyde (99 pCt. Nickeloxyd) Kupfervitriol. Von der südlichen Eingangsthüre links finden wir prächtige Spiegeleisensorten aus den Spatheisensteinen des Siegerlandes Schlackenwolle etc. Links von der westlichen Eingangsthüre treffen wir ein Modell des Hochofensystems Büttgenbach und in der gegenüberliegenden Nische die Zink- und Zinkweiss-Produkte der Firma W. Grillo in Oberhausen.

An der nördlichen Wand die Produkte und Erze der west-

phälischen Eisen- und Stahlwerke. Bemerkenswerth sind hier die verschiedensten Eisenerze, ausgestellt von der Actiengesellschaft Phönix, sammt beigegebenen Durchschnitts-Analysen: Magneteisen von Algier, Brauneisensteine von Spanien, Eisenglanze von Elba etc.

Rechts von der nördlichen Ausgangsthür eine Kohlen-Kollektion Westphalens, und unmittelbar neben der Thür Kieselguhr von Berkefeld in Hannover.

Gegen die westliche Ausgangsthür treffen wir auf die Zink-, Blei- und Antimonerze, sammt Hüttenprodukten der Actiengesellschaft für Bergbau, Blei- und Zinkfabrikate zu Stollberg und in Westphalen. Daneben eine Kollektiv-Ausstellung der Berg- und Hüttenbesitzer des Aachen-Eifler Bezirkes.

Von der westlichen Thüre links die Erze und Produkte der rheinisch-nassauischen Bergwerks- und Hütten-Actiengesellschaft zu Stolberg in Aachen. Auf der rückwärtigen Seite dieser Kollektion finden wir die Erze und Produkte des Mecheniker Bergwerk-Actien-Vereins: Schöne Stücke des interessanten Knotten-Sandsteins, dessen Aufbereitungsprodukte, ferner: Blei und Silber.

Links hiervon prächtige Bleiglanz-Stuffen von „Neue Hoffnung" zu Bleialf.

Unmittelbar links von obiger Thüre die Erze, Aufbereitungs- und Hüttenprodukte der Actiengesellschaft zu Altenberg (*Vieille Montagne*).

Pavillon der deutschen Industrie (Pl. 47).

Im 2. westlichen Trakte treffen wir die Ausstellung der deutschen Porzellan- und Thonwaaren, darunter für den Chemiker wichtig rechts die Kollektion von Laboratoriumsgeräthen der Porzellan-Manufaktur von Fr. K. Müller, Stützenbach in Thüringen und die grossen Abdampfschalen, sowie die reinen Glasuren der Firma Vileroi & Ploch in Dresden.

Weiter nach Norden schreitend folgt die Ausstellung der deutschen Glaswaaren: Luxusgläser, Tafelglas, optische Gläser, Spiegel etc. Interessant wegen seiner Ausstellung von Ofenmodellen, Rohmaterial und schöner Stücke entglasten Glases ist die Kollektion von Fr. Siemens in Dresden an der westlichen Wand.

Von derselben Firma treffen wir weiter gegen Norden auf Zeichnung und Modelle von Ofen-Anlagen, ferner Modelle eines continuirlichen Glasschmelz-Hafenofens und Glasschmelz-Wannen. Daneben befindet sich das Modell und die Zeichnung des Patent-Ziegelofens von Paul Loeff.

Pavillon des deutschen Unterrichts (Pl. 46).

Wir finden hier unter anderen ein vollständig eingerichtetes

Laboratorium von R. Arendt; ferner Präparate von Schuchardt; hübsche Mineralien-Sammlungen und sehr lehrreiche Modelle der k. Freiberger Akademie. Die Universität Leipzig stellt ihre interessanten Pläne und Entwürfe aus.

Die westliche Agriculturhalle (Pl. 40—45).

Im rechten oder östlichen Flügel eintretend, befinden wir uns in der italienischen Abtheilung (Pl. 45). Links: Produkte der Verarbeitunng von Honig und Wachs, Alkohol aus Honig etc.; an der linken Wand eine Sammlung von Thonwaaren, wie sie noch jetzt bei den italienischen Bauern üblich sind und in Form und Dekoration an alte Majoliken erinnern. Rechts an der Wand schöne Korke.

Weiter in der Gallerie an der Ausstellung der dänischen Zuckerindustrie und der Kollektion von condensirter Milch (Pl. 44) vorüber gelangt man links herum zu den französischen Lederzurichtungsapparaten (Pl. 43), an der rechten Wand dann zu den Toiletteseifen-Maschinen Beyers, zu den Sodawasser-Apparaten (Pl. 42) etc.

Im ersten linken Seitenflügel sind links Cemente und künstliche Steine (Pl. 41), dann Conserven und Nahrungsmittel aller Art, und rechts natürliche Phosphate. Im zweiten linken Seitenflügel schöne Korke von Portugal, Terpentinöl, Harzprodukte und Nahrungsmittel.

Gerade voraus schreitend kommt man in den Ausstellungsraum von Grossbritannien, wo wir in der nordwestlichen Ecke die Conserven und die interessanten Ausstellungen der Düngerfabriken von James Gibbs & Co. (Schwefelsäurefabrik, Pyrite) und Eduard Packard (Sombrero, Navassaguano), dann der Londoner Manure-Compagnie treffen (Pl. 40). Rechts an der Wand condensirte Milch.

Die östliche Agriculturhalle (Pl. 60—65).

Im rechten oder östlichen Flügel eintretend, befinden wir uns in der russischen Abtheilung (Pl. 64), wo sich dicht an der Eingangsthüre Produkte der Poudrette-Fabriken, Phosphate und andere Mineral-Dünger befinden. Links bemerken wir die Produkte der Holzdestillation und der forstlich-chemischen Industrie: Terpentinöl, Creosot, Birkentheer etc. Daneben stehen mehrere Modelle, welche die bei diesen Indrustriezweigen in Anwendung stehenden Apparate betreffen. Das nächste hier vertretene Land (Pl. 63) ist Ungarn mit Nahrungsmitteln, dann in der Mitte eine grosse Pyramide mit Mineralwässern; rechts davon die chemische Fabrik in Fiume: Schwefelsaure Thonerde und Produkte aus

den Mutterlaugen der Seesaline Pirano. Daneben an der Wand Produkte der Orawitzer Mineralölfabrik: Bituminöser Schiefer, Theer, Benzin, Paraffin. Südlich die Produkte der Hermannstädter Kerzenfabrik. Weiter nördlich die Ausstellung der landwirthschaftlicen Akademie in Ungarisch-Altenburg. Links an der Wand Zündwaaren, Szegediner Seife, weiter vorne Munkatscher Alaun und Alaunstein.

Wir gelangen nun durch die lange Quergallerie an der Kollektiv-Ausstellung der österreichischen Zuckerfabriken (Pl. 62), Wein, Bier und Conserven vorüber nach der deutschen Ausstellung: Holzindustrie (Zündhölzchendrath) (Pl. 16). Links in der Seitengallerie: Eine reiche Kollektion von mineralischen Düngmittel der verschiedensten Fundorte, Rheinische Phosphate, Lahn-Phosphate etc. sehr instructiv aufgestellt. Links (Pl. 60), gegen den südlichen Ausgang schreitend, die lehrreichen Sammlungen der land- und forstwirthschaftlichen Akademien: Präparate, physikalisch-chemische Apparate, zahlreiche Modelle und interessante Zusammenstellung zieren diese Kollektion.

Die mit der östlichen Maschinenhalle verbundene Maschinenabtheilung (Pl. 66).

Diese Abtheilung enthält lauter landwirthschaftliche Maschinen und Apparate zum Betriebe der landwirthschaftlichen Gewerbe. Darunter besonders bemerkenswerth, an der östlichsten Wand: Modell eines Diffussionsapparate, und rechts herauf: Weinerhitzungsapparate von Neukom. Ein continuirlicher Diffusionsapparat von Julius Robert. Eine neue Centrifuge von Julius Schröder, zum Decken des Rohzuckers. Filterpressen von Dehne etc.

Die Maschinenhalle (Pl. 68).

Die Maschinenhalle enthält, nach Ländern in derselben Weise geordnet wie die Industriehalle, eine grosse Anzahl von zum Theil während mehrerer Stunden des Tages in Bewegung befindlichen Maschinen aller Art.

Chemiker dürften neben den in dem Mittelraum vorhandenen Zuckersiedeapparaten, Vacuumapparaten etc. namentlich einige in den Seitengängen aufgestellte Objecte interessiren. Von Ost nach West schreitend, gewahren wir u. a. gleich an der Eingangspforte: Vacuumapparate, und vorn in der Mitte eine Aufbereitungsvorrichtung von Miask in Sibirien. Nun weiter rechts (Nordseite) Kerzengiessmaschinen von Dengg in Wien und von Ehrhart in Stockerau. Digestorien und Destillirapparate von Baumann in Wien. Weiter beim Ausgang (Säule 68 C.) Gasuhren, Photometer, Apparate zur Kohlensäurebestimmung und Dichtebestimmung des Gases von Julius Pintsch, Elster in Berlin und Aug. Faas in Frankfurt. In

der nächsten Abtheilung: Digestorien, Dampfapparate von Wilhelm Bitter in Bielefeld, F. A. Wolff & Söhne in Heilbron u. a.

Ferner Gasmaschinen, Sodawasserapparat mit Kohlensäuremotor von Seiboth in Wien.

Es folgen bei Säule 55. C. Gasmotoren, dann Kohlen und Erze der *mines de la grande combe*, Eismaschinen von Siebe und West in London, rotirender Puddlingsofen.

Links: (von der östlichen Pforte aus) Schaller in Wien mit Blasbälgen aller Art. Popper Patentkesseleinlagen. J. Brunfaut Kunstglasspinnerei, Glaswolle etc., Centrifugalapparate. Bei Säule 54. B. Friedr. Siemens: neue calorische Maschinen. Erze und Kohlen der *société Cockerill* in Belgien; Asphalt der *Neuchatel rock paving company*, und der *mines d'asphalt du val de Travers*. Centrifugalapparate von Buffaud in Paris u. s. w. Gasuhren, englische Milchkühlvorrichtungen, amerikanische Sodawasserapparate.

Der Raum hinter der Maschinenhalle.

Von Ost nach West schreitend begegnet man den folgenden interessanten Objecten.

1. Hinter dem Pavillon der Nordbahn hat die Aussiger chemische Fabrik (Pl. 69) eine vollständige Condensationsvorrichtung für Salzsäure, sammt zwei schönen Condensationsthürmen ausgestellt. Die Besteigung der letzteren ist schon wegen genauer Besichtigung der Zuflusseinrichtung empfehlenswerth.

2. Am nächsten österreichischen Kesselhaus hat Hr. Bérenger seinen Apparat (Pl. 70) zum Weichmachen des Wassers mit Kalklösung ausgestellt und durch ein Oelgemälde illustrirt.

3. In der Nähe und zwar südlich vom Nordportale der Maschinenhalle steht ein Pavillon (Pl. 71) der die verschiedenen Eismaschinen enthält, welche an Ort und Stelle Eis erzeugen.

In demselben Pavillon finden wir: Apparate zur Erzeugung von Sodawasser und künstlichem Mineralwasser von Oskar Kropf in Nordhausen. Apparate von P. Suckow & Co. in Breslau zur Erzeugung von Gas aus Erdöl. Mehrere Maschinen zur Herstellung von Ziegeln und Thonröhren. Brückenwagen. Feuerlöschvorrichtungen. Ein Stempelpochwerk und zwei Desintegratoren von der Firma Carl Selbach & Deiten.

4. Vor dem Ausstellungsbahnhof befindet sich der Pavillon für Welthandel (Pl. 72).

Der vordere Theil desselben enthält die Handelsprodukte der verschiedenen Länder aus dem Pflanzen-, Mineral- und Thierreiche neben Halbfabrikaten. Für den Chemiker interessante Produkte befinden sich im rückwärtigen Theile rechts. Die Collection der Produkte aus Abfallstoffen veranstaltet vom niederösterreichischen Gewerbe-

verein und zwar die interessante Zusammenstellung der Produkte der Aussiger Fabrik: Thallium aus Flugstaub, Graphit von der Aetznatron-Bereitung, Schwefelsäure und Chlorzink aus den Kiesabbränden, Schwefel und Antichlor aus den Sodarückständen, Holz mit Rückständen von den Schwefelgewinnungslaugen imprägnirt; regenerirtes Manganoxyduloxyd von der Chlorkalkbereitung, als Zuschlag bei Hochöfen und Glasfabrikation benutzt; Chlorbarium aus Manganchlorür, Kohle und Schwerspath erzeugt, Chlorcalcium aus der gefällten Schwefellauge und künstlicher Gyps aus Chlorcalcium und schwefelsaurem Zink. Daneben treffen wir Brom aus den Salpetermutterlaugen von Leopoldshall; ferner die Collection der aus Gaswässern und der Laming'schen Masse erzeugten Produkte der Seybel'schen Fabrik in Liesing.

Vorüber an den Produkten aus Seiden- und Filzabfällen gelangen wir zur Nutzbarmachung der Meerschaumabfälle. Daneben Produkte der Firma Nakh in Wien: Künstliche Kreide. Im weiteren Verlaufe folgt die Collection der Firma Wagenmann & Co.: Wagenschmiere, Leuchtöle und Paraffin aus Schwerölen etc., dann die Wiedergewinnung des Oeles aus der Wollwäschereien in Brünn (Bing & Comp.), Reinigung und Verwerthung dieses Oeles.

Ferner krystallisirtes Glycerin der Firma Sarg & Sohn. Gegen die Eingangsthüre: Produkte aus gehärtetem Leim von Fichtner in Atzgensdorf. Von der Thüre rechts die Ausstellung des Prager polytechnischen Vereins: Phosphorsaure Thonerde, welche bei Reinigung der phosphorsäurehaltigen Kladnoer Eisenerze mittelst schwefeliger Säure nach dem System Jacobi gewonnen wird. (Die Firma Rademacher stellt aus dieser phosphorsauren Thonerde: phosphorsauren Kalk, Alaun und rohe Phosphorsäure dar). Brosche in Liebschitz: Jod aus Salpetermutterlauge. Zengen: die Produkte aus den Abfällen des Weissbleches: Zinn, Zinnsalz und Eisenvitriol etc.

Erklärung des Planes.

1. Jurypavillon.
2. Pavillon des Kaisers von Oesterreich.
3. Pavillon der Gesellschaft la vieille Montagne.
4. Pavillon der Firma J. D. Stark.
5. Steierischer Eisenhof.
6. Pavillon der österreichischen Mineralquellen.
7. Object aus Cement von Curti.
8. Oesterreichische Marineausstellung. Modelle österreichisch. Seesalinen.
9. Pavillon der Gesellschaft der Photographen.
10. Glasgemälde.
11. Gruppen der chemischen Industrie von Nord-Amerika.
12. Nord- und Südamerika. (Erze, Hüttenprodukte, pharmaceutische Produkte.)
13. Gruppe der chemischen Industrie Englands.
14. Gruppe der chemischen Industrie Spaniens.
15. Englische Colonien.
16. 17. Gruppen der chemischen Industrie der Schweiz.
18. Gruppen der chemischen Industrie Frankreichs.
19. Französische Thonwaaren für Chemiker.
20. Gruppen der chemischen Industrie Italiens.
21. Belgische Thonwaaren. Chemische Industrie Hollands.
22. Gruppen der chemischen Industrie Dänemarks.
23. Gruppen der chemischen Industrie Belgiens.
24. Gruppen der chemischen Industrie von Schweden und Norwegen.
25. Thonwaaren des deutschen Reiches.
26. Gruppen der chemischen Industrie des deutschen Reiches.
27. Rotunde.
28. Oesterreichische Thonwaaren.
29. Gruppen der chemischen Industrie Oesterreichs.
30. Physikalische Apparate Oesterreichs.
31. Gruppe der chemischen Industrie Ungarns.
32. Ausstellung des österreichischen Unterrichtsministeriums, der K. K. geologischen Reichsanstalt etc.
33. Ungarische Montanindustrie.
34. Gruppen der chemischen Industrie Russlands.
35. Aegypten.
36. China.
37. Japan.
38. Kunsthalle und Pavillon des amateurs.
39. Triumphbogen der Wienerberger Ziegelwerksgesellschaft.
40. Englische Conserven und Dünger.
41. Französische Conserven.
42. Sodawasserapparate.
43. Lederzurichtungsapparate.
44. Condensirte Milch von Cham. Rohrzucker.
45. Italien: Salinenprodukte. Conserven.
46. Pavillon der deutschen Unterrichtsabtheilung. Dr. Arendt's Laboratorium.

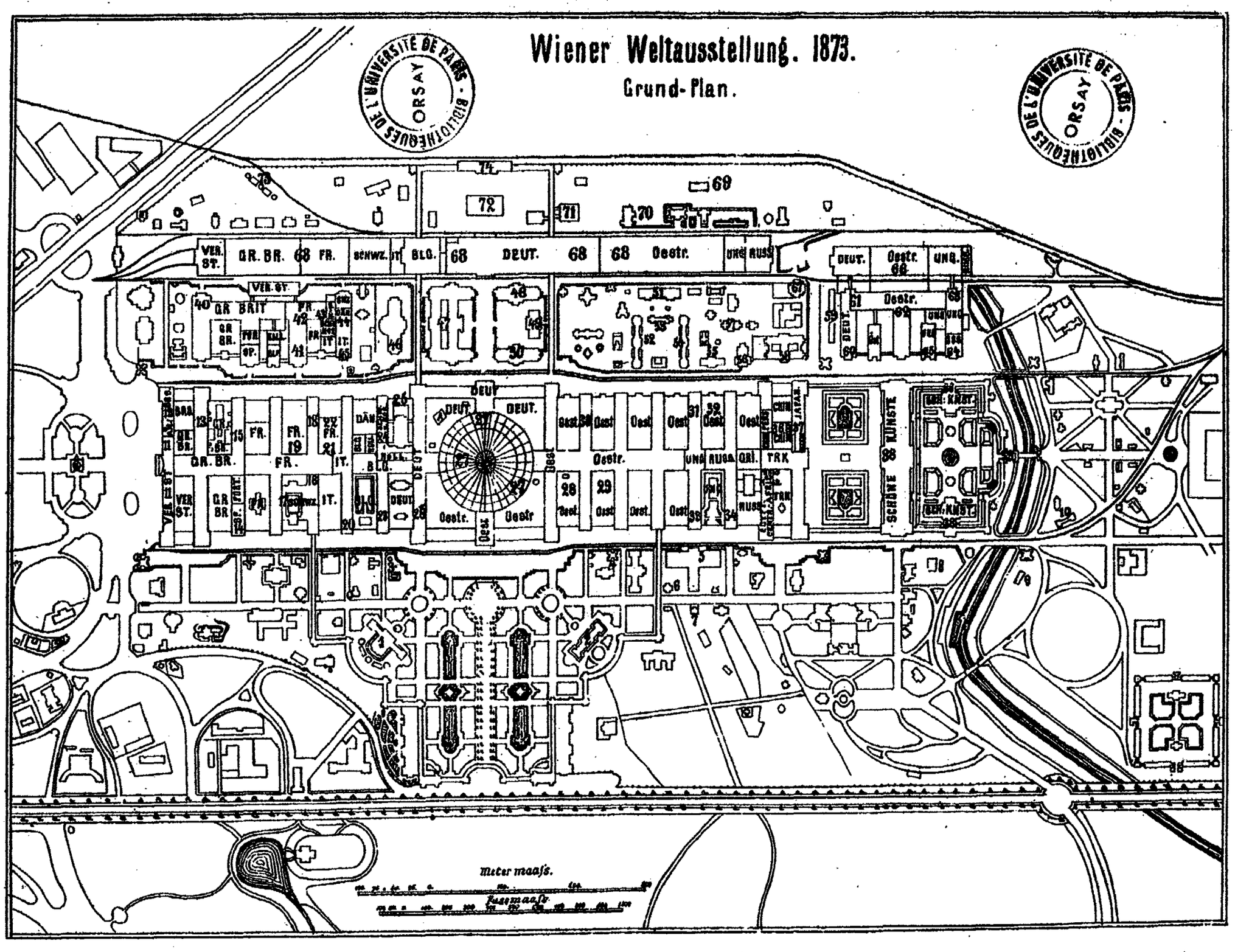
47. Glaswaaren und Thonwaaren für Chemiker. Deutsches Reich.
48. Rheinische Montanindustrie.
49. Gussstahl von Krupp.
50. Montanindustrie Sachsens und des Harzes. Stassfurt.
51. Zuckerdiffusionsapparat v. Daneck in Prag.
52. Vordernberger Montanindustrie.
53. Innerberger Montanindustrie.
54. Kärnthner Montanindustrie und Bleiweiss.
55. Pavillon der Staatsbahn. Montanindustrie und chemische Fabrik in Orawitza.
56. Geschichte der Gewerbe und Erfindungen.
57. Mahler und Eschenbacher. (Dynamit.)
58. Pavillon des Ackerbauministeriums. Oesterreichische Salinen. Landwirthschaftliche Versuchsstationen.
59. Weinkosthalle aller Länder.
60. Deutsches Reich. Chemische Versuchsstationen.
61. Deutsches Reich. Holzindustrie.
62. Deutsches Reich. Zucker.
63. Ungarn. Munkatscher Alaun. Chemische Industrie von Fiume und Orawitza.
64. Russland. Destillation des Holzes.
65. Zucker. Ungarn.
66. Agriculturmaschinenhalle. Robert's Diffusion.
67. Donau-Dampfschifffahrtsgesellschaft. Fünfkirchner Kohle.
68. Maschinenhalle.
69. Salzsäurecondensation der Sodafabrik Aussig a./E.
70. Weichmachen des Wassers mit Kalk (System Bérenger).
71. Eismaschinen. Ziegelmaschinen des deutschen Reiches.
72. Pavillon für Welthandel. Ausstellung der Abfallprodukte.
73. Gasfabriken.
74. Bahnhof.

A. Deutsches Versammlungs-Haus.

E. Eingänge.

Deut. = Deutschland. Oest. = Oesterreich. Ung. = Ungarn. Gr. Br. = Gross-Britannien. Ver. St. = Vereinigte Staaten von Nordamerica. Swz. = Schweiz. Fr. = Frankreich. Blg. = Belgien. It. = Italien. Sp. Port. = Spanien und Portugal. Schw. Nor. = Schweden und Norwegen. Hol. = Holland. Gri. = Griechenland. Trk. = Türkey. Brs. = Brasilien.

A. W. Schade's Buchdruckerei (L. Schade) in Berlin, Stallschreiberstr. 47.


Wiener Weltausstellung. 1873.
Grund-Plan.
Meter maaſs.
Fuszmaaſs.