

Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1873 . Juli-Dez..

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

***Berichte der deutschen
chemischen Gesellschaft***

Tome 2

1873

A. VIALETTE

CPm 9

BERICHTE
DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT ZU BERLIN

6
1873
II

SECHSTER JAHRGANG
1873
Juli bis Dezember



(Redakteur: H. WICHELHAUS)

(Nachdruck 1967)

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

**BERICHTE DER DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT
ZU BERLIN**

Cam 9

BERICHTE
DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN
GESELLSCHAFT ZU BERLIN

SECHSTER JAHRGANG
1873
Juli bis Dezember

(Redakteur: H. WICHELHAUS)



(Nachdruck 1957)

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

PRINTED IN
WEST GERMANY

Printed in Germany
Offsetdruck von Julius Beltz, Weinheim/Bergstr.
Verlagsnummer 5647

Sitzung vom 14. Juli 1873.

Präsident: Hr. Liebreich.

Nach Genehmigung des Protokollens der letzten Sitzung macht der Präsident auf den im vorliegenden Heft der Berichte enthaltenen Führer durch die chemisch wichtigen Abtheilungen der Wiener Weltausstellung aufmerksam. Dieser Führer, der jedem Chemiker höchst willkommen sein müsse, sei auf Aufforderung des Vorstandes von den HH. A. Bauer und I. Stingl in Wien in ausserordentlich kurzer Zeit und mit grosser Sachkenntnis und Uebersichtlichkeit verfasst worden. Er spreche den Verfassern, die auf das vom Vorstände festgesetzte Honorar zu Gunsten des Liebig-Denkmal fast gänzlich verzichtet hätten, den warmen Dank der Gesellschaft aus. Für das Liebig-Denkmal seien weitere Special-Commités zusammengetreten: in Zürich bestehend aus den HH Brunner, Hofer, Kenngott, E. Kopp, J. Kopp, Kraemer, Landolt, Meister, Merz, V. Meyer, Schaer, Schulze; und für die Provinz Schleswig-Holstein bestehend aus den HH. Ahlmann, Bockelmann, Bockendahl, Hach, Karster, Kupffer (z. Z. Rector der Universität), Ladenburg, sämtliche in Kiel, Bleinken in Tondern, Bruhns in Eutin, Hansen in Haderleben, Lehmann in Rendsburg, Meyer in Villa-Forsteck bei Kiel, L. Meyen in Uetersen, P. M. Pauls in Uelvelbüll, F. Sager in Schleswig und Charles de Voas in Itzehoe.

Der Präsident bringt ferner zur Anzeige, dass aus Jalta in der Krim eine Notiz über Isomerie der Pyroweinsäuren ohne Angabe des Verfassers eingegangen sei. Die Mittheilung derselben müsse so lange unterbleiben, bis der Verfasser sein offenbar unabsichtliches Incognito abgelegt haben werde.

Gewählt werden:

1) als einheimisches Mitglied:

Herr Dr. med. Rupstein, Charité.

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Siegfried Pfaff, Assistent am Chemischen Laboratorium in Erlangen.

Fr. Hammerbacher, stud. chem. in Erlangen.

Emil Orell, Chemiker der Meldan Hütte bei Freiburg, (Kgr. Sachsen.)

D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. VI.

VI/II/1



Für die Bibliothek sind eingegangen:

- 1) v. Gerichten, W. Ueber Selensäure und ihre Salze, Inaugural-Dissertation, vom Verf.
- 2) Jahresbericht der Lese- und Redehalle der deutschen Studenten zu Prag vom Verein.
- 3) Handwörterbuch der Chemie Lief. X. von der Verlagsbuchhandlung.
- 4) Melaens, M. *Sur les boissons alcooliques glacées portées à des températures très-basses et sur le refroidissement et la congélation des vins ordinaires ou mousseux* (Separat-Abdruck) vom Verf.

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

- 1) Annalen der Landwirtschaft. No. 50, 51, 52, 53, 54, 55.
- 2) Deutsche Industriezeitung. No. 26, 27, 28.
- 3) Chemisches Centralblatt. No. 21, 22, 23, 24.
- 4) *Revue scientifique*. No. 52. 1873/4 No. 1, 2.
- 5) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*. No. 5.
- 6) *Revue hebdomadaire*. No. 23, 24, 25.
- 7) *Bulletin de la Société chimique de Paris*. No. 1—12.
- 8) Archiv der Pharmacie. Heft 6.
- 9) Vierteljahrsschrift für praktische Pharmacie. Bd. 22, Heft 6.
- 10) Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbleißes in Preussen. 1878. Januar bis April.
- 11) *Revue scientifique* 1870, No. 34—52 und 1871, No. 1—17 (nachträgliche, auf Ersuchen des Bibliothekars eingegangene Sendung).
- 12) Neues Repertorium der Pharmacie. Heft 6.
- 13) *Bulletin de la Société chimique de Paris*. Tom. XX. 1.
- 14) *Moniteur scientifique*. Juillet 1878.
- 15) Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. No. 9.
- 16) Sitzungsberichte der phys. math. Classe der Kgl. B. Academie d. W. 1878. 1.

Durch Kauf:

- 1) Dingler's polytechnisches Journal. 208. 5.
- 2) *Comptes rendus*. 22, 23, 24.

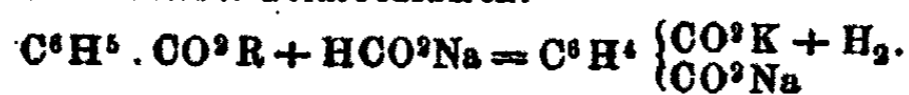
Mittheilungen.

239. V. v. Richter: Ueber die Einwirkung von Ameisensäurem Natron auf Benzoesäure.

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

Die Synthese der Kohlenstoffverbindungen geschieht meistens in der Art, dass in den Substitutionsprodukten die substituierende Gruppe oder das Element durch Kohlenstoffreste ersetzt wird. Es sind jedoch vielfach Fälle bekannt, wo Wasserstoffatome direkt, ohne vorhergehende Substitution ersetzt werden; namentlich in letzterer Zeit sind mehrere derartige Reactionen für das Benzol entdeckt worden. Es lag daher die Möglichkeit vor einer direkten Ersetzung von Wasserstoff in den Benzolverbindungen durch die Carboxylgruppe *in statu nascendi*, beim

Schmelzen mit Ameisensaurem Natron. Bekanntlich hat vermittelt dieser Reaction V. Meyer aus zwei Substitutionsprodukten der Benzoesäure Isophthalsäure erhalten. Unter der Voraussetzung, dass hierbei die substituierende Carboxylgruppe die Stelle des Broms und des Sulfo's in der Benzoesäure einnimmt, gelangt V. Meyer zu einer neuen Gruppierung der isomeren Benzoesäurederivate. Bei der fundamentalen Bedeutung dieser Schlussfolgerungen schien es mir wichtig, um alle Zweifel in den Mechanismus dieser Reaction zu heben, die Einwirkung von Ameisensaurem Natrium auf Benzoesäure zu untersuchen. Meine Versuche haben ergeben, dass aus der Benzoesäure dieselben Produkte, und in derselben Menge erhalten werden wie aus der Brombenzoesäure, und dass daher die Schlussfolgerungen von V. Meyer nicht als zwingend gelten können. Beim Schmelzen von Ameisensaurem Natron entwickelt sich Wasserstoff und die freiwerdenden Carboxylgruppen verbinden sich theilweise zu Oxalsäure, theilweise wirken sie substituierend. Bei Gegenwart von Benzoesaurem Kali entstehen hierbei Dicarbonsäuren:



Ich habe diese Reaction vielfach wiederholt, theils um volle Gewissheit für dieselbe zu erhalten, theils um die vortheilhaftesten Bedingungen festzustellen. Am ergiebigsten ist die Ausbeute bei folgendem Verfahren: Das gut getrocknete Gemenge von Benzoesaurem Kali mit 2 Theilen Ameisensaurem Natron wird in Portionen von 10 bis 15 Gramm in einer ziemlich dickwandigen Silberschale auf direkter Gasflamme erhitzt. Die Masse bläht sich auf, ohne aber zu schmelzen; das Aufhören der Wasserstoffentwicklung, wobei die Masse fester wird, bezeichnet das Ende der Reaction. Alsdann befindet sich in der Schmelze eine bedeutende Menge von Oxalsäure. Bei stärkerem Erhitzen wird letztere zersetzt, und die Schmelze färbt sich dunkler, aber die Ausbeute an Dicarbonsäuren scheint nicht zuzunehmen. Die dunkelgraue Schmelze wird in Wasser gelöst, filtrirt und mit Salzsäure gefällt; man erreicht dadurch die vollständige Abscheidung der Terephthalsäure, während beim Schütteln der angesäuerten Lösung mit Aether letztere nicht vollständig ausgezogen wird. Die gefällte Säure wird in einer Porcellanschale mit Wasser gekocht und zur Trockniss verdampft, bis zur Verflüchtigung aller Benzoesäure. Der Rückstand besteht aus einem Gemenge von Terephthalsäure und Isophthalsäure; er beträgt 10—15 pCt. der angewandten Benzoesäure (V. Meyer erhält aus der Sulfo-Benzoesäure bis zu 17 pCt. Isophthalsäure—die Ausbeute aus Brombenzoesäure ist nicht angegeben). Zur vollständigen Entfärbung der Säuren genügt ein einmaliges Aufkochen der Lösung der Ammoniaksalze mit Knochenkohle. Die Trennung der so erhaltenen Säuren bot beträchtliche Schwierigkeiten dar. Beim Fällen der

concentrirten Lösung der Ammoniaksalze mit Chlorbaryum wird die Terephtalsäure nur theilweise abgeschieden; dieselbe wurde auf diese Weise leicht in reinem Zustande erhalten. Durch Lösen der Säuren in Wasser, Alkohol und Aether wurde ebenfalls keine volle Trennung erreicht, da die Terephtalsäure sich in der Lösung von Isophtalsäure löst. Ich schritt daher zu dem Verfahren von Fittig (Ann. Chem. Phar. 153, 268), welches auf der verschiedenen Löslichkeit der Baryumsalze beruht. Da sich aber auch bei diesem Verfahren in gegebenem Falle Schwierigkeiten ergaben, hielt ich es für geboten, dasselbe an dem Säuregemenge, welches aus Xylol erhalten wird, zu wiederholen. Hierbei gelang es leicht nach einigen Krystallisationen das schwerlösliche Baryumsalz der Terephtalsäure vollständig abzuscheiden, und das Isophtalsäuresalz in den charakteristischen langen Nadeln rein zu erhalten. Die aus letzterem Salze abgeschiedene Isophtalsäure krystallisirte aus Wasser sogleich in langen feinen Nadeln. Lange nicht so leicht geschah die Trennung des aus der Benzoesäure erhaltenen Säuregemenges, in welchem, wie schon angegeben, Terephtalsäure nachgewiesen war. Erst nach vielfachen Krystallisationen, unter Abscheidung des in Wasser schwieriger löslichen Antheils, gelang es mir, das leicht lösliche isophtalsäure Baryumsalz in den charakteristischen Nadeln zu erhalten. Gewöhnlich scheidet sich anfangs das Salz beim Abdampfen der Lösung in Häutchen, oder als undeutlich krystallinische Masse ab; beim Lösen desselben in kaltem Wasser hinterbleibt in geringer Menge ein amorphes Baryumsalz, in welchem Terephtalsäure nachgewiesen wurde. Dieses Verhalten liess mich die Anwesenheit von Phtalsäure vermuthen, da namentlich, nach den Untersuchungen von Carius (Ann. Chem. Pharm. 148, 59.) beim Oxydiren eines Gemenges von Benzol mit Ameisensäure, Benzoesäure und beim Oxydiren von Benzoesäure, Phtalsäure entsteht (Oudemans hat hierbei auch Terephtalsäure erhalten). Es gelang mir aber nicht die Gegenwart von Phtalsäure in dem von mir erhaltenen Gemenge von Tere- und Isophtalsäure nachzuweisen. Am besten gelingt die Reindarstellung des isophtalsäuren Baryt's, wenn man zuerst das Säuregemenge mit Wasser und dann mit Aether auskocht. Das aus der concentrirten Lösung in feinen Nadeln krystallisirte Salz hatte mehreren Analysen zufolge die Formel $C^8H^4BaO^4 + 3H^2O$. Die daraus mit Salzsäure frei gemachte Isophtalsäure schied sich aus heissem Wasser in Flocken aus, die unter dem Mikroskop aus feinen Nadeln bestanden; sie schmolz, aber noch nicht bei 290° . Demnach zeigte die von mir aus Benzoesäure erhaltene Isophtalsäure dieselben Eigenschaften, wie die von V. Meyer aus Brom- und aus Sulfobenzoesäure erhaltene. Um noch definitiv die von mir erhaltene Säure mit der Isophtalsäure zu identificiren, stellte ich nach Storrs und Fittig (Ibid. 153, 286) ihre Nitroverbindung dar. Dieselbe, zur Reinigung in das schwerlösliche

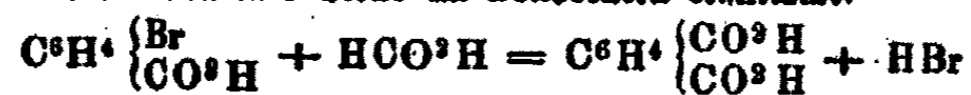
Baryumsalz überführt und daraus mit Salzsäure abgeschieden, krystallisirte aus heissem Wasser in feinen glänzenden Blättchen, die ganz an Benzoësäure erinnern; dieselben schmolzen bei 250° (nach S. und F. bei 248—249°.) Das in Wasser sehr schwer lösliche Baryumsalz der Nitroisophtalsäure krystallisirte in feinen Nadeln, und färbte sich selbst unter Wasser schön rosaroth.

Demnach entstehen beim Schmelzen von benzoësaurem Kali mit ameisen-saurem Natron Terephtalsäure und Isophtalsäure, und zwar letztere in beträchtlich grösserer Menge als erstere, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige, Säure erhalten wurde.

Novo-Alexandria. den 1. Juli 1873.

240. V. v. Richter: Ueber die isomeren Reihen der Benzolderivate.
(Eingegangen am 28. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die in vorhergehender Abhandlung dargelegte Ueberführung der Benzoësäure in Isophtalsäure wirft ein neues Licht auf die Synthesen von V. Meyer. Derselbe erhielt aus der Brom- und Sulfobenzoësäure beim Schmelzen mit ameisen-saurem Natron Isophtalsäure, und nimmt an, dass hierbei die Carboxylgruppe direct das Brom und die Sulfo-gruppe ersetzt und ihre Stelle im Benzolkern einnimmt:



Nach meinen Untersuchungen scheint es mir sich zu ergeben, dass der Prozess dieser Reaction auch folgendermassen aufgefasst werden könne: der Wasserstoff des schmelzenden ameisen-sauren Natron's restituirte aus beiden Verbindungen zuerst die Benzoësäure, auf welche alsdann die Carboxylgruppe im Entstehungszustande einwirkt und sich selbst ihren Ort auswählt. Dass die Brombenzoësäure reducirt wird, unterliegt keinem Zweifel, da beim Schmelzen derselben mit ameisen-saurem Natron beträchtliche Mengen Benzoësäure gebildet werden. Dasselbe gilt auch für die Sulfo-gruppe: aus der Sulfobenzoësäure erhielt V. Meyer geringe Mengen Benzoësäure ¹⁾ und Barth und Senhofer konnten aus der Disulfobenzoësäure nur eine Dicarbonsäure erhalten. Eine ähnliche Ersetzung der Gruppe Sulfo findet nach Kekulé und Barbaglia bei der Einwirkung von fünffach Chlorphosphor statt. Demnach wird die Brom- und Sulfobenzoësäure beim Schmelzen mit ameisen-saurem Natron in Benzoësäure übergeführt, letztere aber giebt nach meinen Untersuchungen unter denselben Bedingungen Iso- und Terephtalsäure. Nun aber hat V. Meyer aus

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 156, 276. Ibid. 159, 223.

beiden Säuren nur Isophthalsäure und keine Isomeren derselben erhalten. Um mich davon zu überzeugen wiederholte ich den Versuch. Reine Brombenzoesäure, bei 154° C. schmelzend, wurde als Kaliumsalz mit Ameisensaurem Natron ganz so wie die Benzoesäure geschmolzen; die Masse ist hier etwas leichter schmelzbar. Die dunkelbraune Schmelze wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure gefällt und die Säure mit Wasser gekocht; es hatte sich viel Benzoesäure restituirt. Der Säurerückstand, dessen Menge ungefähr der Ausbeute aus Benzoesäure gleich kam, wurde zur Entfärbung in Sodalösung gelöst und mit Thierkohle gekocht, wozu eine längere Behandlung nöthig war. Die so erhaltene Säure verhielt sich ganz wie das Säuregemenge von Iso- und Terephthalsäure aus Benzoesäure, nur bot deren Trennung noch grössere Schwierigkeit dar. Das Baryumsalz schied sich stets in unkrystallinischen Häutchen ab: es gelang mir nicht den isophthalsäuren Baryt in Nadeln zu erhalten, Ich zweifle nicht, dass V. Meyer aus der Brombenzoesäure reine Isophthalsäure erhalten hat, glaube aber, dass bei ganz gleichem Verfahren aus der Benzoesäure ebenfalls nur Isophthalsäure erhalten werden kann. Ich kann hier auf zwei Umstände hinweisen, welche möglicherweise die Auffindung der Terephthalsäure behindern: schüttelt man die angesäuerte Schmelze mit Aether, so wird hierbei die Terephthalsäure theilweise nicht ausgesogen; es bedarf dazu einer wiederholten Behandlung. Wichtiger aber ist folgender Umstand. Das terephthalsäure Ammoniaksalz zersetzt sich beim Kochen in wässriger Lösung. Kocht man andauernd die Lösung der Ammoniaksalze eines Gemenges von Terephthalsäure mit Isophthalsäure, wie es durch Oxydation des Xylois erhalten wird, so entweicht Ammoniak, die Lösung wird sauer, und beim Abkühlen scheidet sich Terephthalsäure in krystallinischen Flocken aus. Da nun zur Entfärbung der Schmelze aus Brombenzoesäure es eines andauernden Kochens bedarf, so kann, wenn dazu das Ammoniaksalz genommen wird, zumal bei Gegenwart von Thierkohle, alle Terephthalsäure gefällt und der weiteren Auffindung entzogen werden.

Die Reaction beim Schmelzen mit Ameisensaurem Natron hängt, wie es mir scheint, nicht nur von der Natur der die Benzoesäure substituierenden Gruppe ab, sondern auch von der grössern oder geringern Schmelzbarkeit des Salzgemenges und der Reactionstemperatur. Carius hat beim Oxydiren der Benzoesäure Phthalsäure erhalten (siehe oben) wahrscheinlich durch Einwirkung der sich hierbei bildenden Ameisensäure. Das leicht schmelzbare sulfobenzoesäure Kali kann reine Isophthalsäure geben, während die schwer schmelzbaren Kaliumsalze der Brombenzoesäure und der Benzoesäure mit Ameisensaurem Natron neben Isophthalsäure auch Terephthalsäure geben (mit dem Natriumsalz findet keine Reaction statt). Ich habe die Schmelzung gewöhnlich in Silberschalen ausgeführt, aber auch in Porcellanschalen dasselbe Re-

sultat erhalten. Alle Beobachtungen sprechen also dafür, dass der Verlauf der Reaction mit ameisensaurem Natron in dem von mir oben angegebenen Sinne gedeutet werden kann. Freilich wird durch dieselben die Möglichkeit einer directen Ersetzung von Brom und Sulfo in der Benzoesäure durch die Carboxylgruppe nicht widerlegt. Da aber hierbei Benzoesäure regenerirt wird, und letztere nach meinen Beobachtungen, unter denselben Bedingungen eine Carboxylgruppe aufnimmt, die Ausbeute zudem in beiden Fällen gering und gleich ist, — so kann die Richtigkeit dieser letztern Deutung, welche zu so wichtigen Schlussfolgerungen führt, nur dann als feststehend betrachtet werden, wenn es gelingt, die isomeren substituirtten Benzoesäuren durch dieselbe Reaction in die entsprechenden Dicarbonsäuren überzuführen. Dieses ist aber trotz verschiedener Versuche nicht gelungen; es existirt nur eine kurze Anzeige von J. Remsen (diese Berichte V, 379), dass er aus der Parasulfobenzoesäure reine Terephtalsäure erhalten. Es scheint mir daher, dass die beiden Uebergänge von V. Meyer, da deren Prozess noch eine andere Deutung zulässt, nicht als unzweifelhafte Beweise für die neue Klassificirung der isomeren Benzolderivate gelten können.

Aber ausser diesen beiden Uebergängen existiren noch zwei andere, welche scheinbar zu demselben Resultate führen. Jamasch und Hübner¹⁾ haben aus Metabromtoluol Xylol und daraus ein Gemenge von Paratoluylsäure mit einer isomeren Säure erhalten, welche bei 104° — 105° C. schmolz, und die sie als Orthotoluylsäure betrachten. Damals wurde der Schmelzpunkt der Isotoluylsäure nach Abrens, Wurtz und Tawildarow zu 85° — 93° C. angenommen. Ich habe aber gezeigt²⁾, dass derselbe bei gegen 105° — 106° C. liegt, was darauf von R. Fittig³⁾ bestätigt wurde. Der Schmelzpunkt der Orthotoluylsäure ist aber von Fittig und andern stets zu 102° C. und nicht höher gefunden worden. Demnach spricht der Schmelzpunkt der von J. und H. gefundenen Säure eher dafür, dass es die Metatoluylsäure war. In den übrigen Eigenschaften aber, namentlich den Kalisalzen, sind beide Säuren sehr ähnlich, und geben die übrigen Angaben von J. und H. keine Entscheidung. Der zweite Uebergang von Ramsay und Fittig⁴⁾, welche aus der rohen Metatoluolsulfosäure ein Gemenge von Para- und Orthotoluylsäure erhielten, bietet keinen Zweifel dar. Aber diese Forscher selbst bestreiten nicht die Möglichkeit der Anwesenheit der Isotoluylsäure in ihrem Gemenge; wir wissen nicht, wie sich ein Gemenge von Ortho- und Isotoluylsäure verhält. Diesem Uebergange nun steht mein Uebergang vom Bromnitrotoluol zur Iso-

¹⁾ Zeitschrift für Chemie III, 709.

²⁾ Diese Berichte V, 422.

³⁾ Ibid. V, 954.

⁴⁾ Zeit. f. Chem. VII, 584.

toluylsäure gegenüber (l. c.). Für die Reinheit derselben spricht, dass der damals unwahrscheinliche, den Angaben dreier Forscher widersprechende Schmelzpunkt der Isotoluylsäure von Fittig bestätigt worden ist. Ich erwähne hierzu noch, dass ich beim Oxydiren derselben augenscheinlich die äquivalente Menge von Isophtalsäure erhielt.

Wenn nun schon die directen Uebergänge von den Derivaten der Benzoëssäure und des Toluol Zweifel und Widersprüche darbieten, so wird durch die Hinzuziehung der Uebergänge vom Benzol die neue Classification V. Meyer's noch mehr in Frage gestellt. Aus den Untersuchungen von Barth (Ann. Chem. Pharm. 159, 230), Griess (diese Berichte V, 209), V. Meyer und Wurster (Ibid. V, 634), Salkowski (Ibid. V. 722) geht übereinstimmend hervor, dass wenn die Oxybenzoëssäure (1,3) ist, das Nitranilin, das bei 150° schmelzende Bromnitrobenzol, überhaupt die Reihe des Hydrochinon's nicht (1,2) sein kann. Dieses ist schon von mir durch fünf übereinstimmende Uebergänge nachgewiesen worden (Ibid. IV, 553). Nun war aber ein Hauptbeweisgrund für die neue Classification eben der Umstand, dass dadurch die Salicylsäurereihe mit der Hydrochinonreihe verknüpft wurde. Es leiteten sich daraus mehrere Gesetzmässigkeiten ab, so die von der Anziehung der electronegativen Gruppen durch die Amidogruppe im Anilin und Toluidin, — ferner die von der Anhydridbildung der Salicylsäure und des Hydrochinon's (V. Meyer Zeit. f. Chem. VII, 191). Je unzweifelhafter diese Gesetzmässigkeiten damals für die Richtigkeit der neuen Classification sprechen sollten, um so sicherer müssten sie jetzt dagegen zeugen. Gegen die veränderte Chinonstellung spricht unter vielen Anderem die Existenz des Phenanthrachinon's, sei nun das Chinon als Anhydrid oder als Doppelketon aufzufassen. Zieht man noch analoge Verhältnisse aus der Fettreihe hinzu, so muss es unter anderm doch auffallen, dass während in der Propionsäure, der Buttersäure, der Isobuttersäure u. s. w. das Brom sich in die Nähe der Carboxylgruppe stellt, die Benzoëssäure sich anders verhalten sollte.

Aus allen diesen Widersprüchen ergibt sich, dass die Constitution der Benzolderivate noch lange nicht mit solcher Sicherheit festgestellt ist, wie es von Vielen angenommen wird. Die zahlreich nachgewiesenen Umlagerungen sollen bei allen Schlussfolgerungen in dieser so verwickelten Frage zur grössten Vorsicht mahnen. Ich glaube, dass eine nähere Berücksichtigung meiner so lange übersehenen, jetzt theilweise bestätigten Untersuchungen angezeigt wäre.

Novo-Alexandria, den 1. Juli 1873.

241. F. Baumstark: Ueber einen neuen Bestandtheil des Harnes.
(Eingegangen am 6. Juli.)

Bei Untersuchungen, welche in der Absicht angestellt wurden, die Umwandlung gewisser aromatischer Verbindungen im thierischen Organismus zu studiren, habe ich eine neue krystallisirende Verbindung im Harn aufgefunden, deren charakteristische Eigenschaften ich schon jetzt veröff entliche. Die Schwierigkeit, grössere Mengen derselben darzustellen, hat die Vollendung der Arbeit bis jetzt verhindert.

Die in Rede stehende Verbindung wurde zuerst im Harn eines mit Benzoesäure gefütterten Hundes, dann im icterischen und zuletzt im normalen Menschenharn aufgefunden. Der im Wasserbade zum Syrup verdunstete Harn ward noch warm mit grossen Quantitäten absoluten Alkohols gemischt, von der filtrirten alkoholischen Lösung der Weingeist abdestillirt, aus dem Rückstande nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Aether die Hippursäure ausgeschüttelt; die davon befreite Flüssigkeit nach Uebersättigung mit Ammoniak mit basisch essigsaurem Blei vollständig ausgefällt. Die vom Bleiniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei befreit und zum Syrup verdunstet, aus dem sich nach einigem Stehen neben Harnstoff noch andere Krystalle abschieden, welche bei Behandlung mit Weingeist ungelöst blieben.

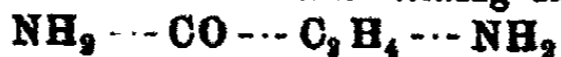
Aus heissem Wasser krystallisiren sie in weissen, der Hippursäure gleichenden Säulen, die erst über 250° schmelzen, auf dem Platinblech erhitzt dicke weisse Dämpfe unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches entwickeln, beim Erhitzen im Röhrchen ein brennbares, nach Aethylamin riechendes und Lakmus bläuendes Gas liefern. Sie sind ziemlich leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser und Weingeist, nicht in absolutem Alkohol und Aether löslich.

Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_8H_8N_2O$. Mit Säuren bildet diese Verbindung leicht lösliche Salze, mit Basen geht sie keine Verbindung ein; die Lösung wird mit salpetersaurem Quecksilberoxyd gefällt.

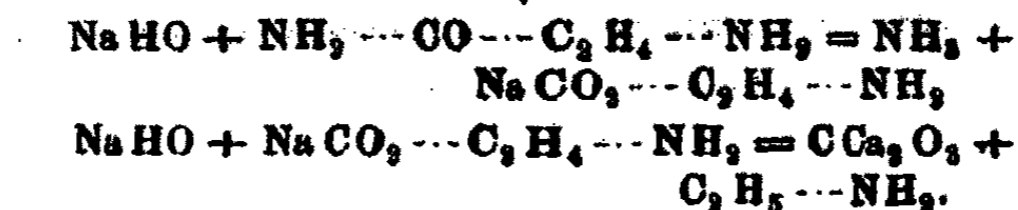
Bei der Behandlung mit salpetriger Säure bildet sich Milchsäure, deren leicht lösliches Zinksalz 12.1 pCt. Krystallwasser enthält, also die jetzt so genannte Fleischmilchsäure ist.

Beim Kochen mit Barytwasser entwickelt sich zuerst die Hälfte des Stickstoffs in Form von Ammoniak, dann auch der übrige Stickstoff, wahrscheinlich als Aethylamin, unter Abscheidung von kohlen-saurem Barium.

Ich glaube, aus diesen Reactionen vorläufig die Formel



für die Verbindung ableiten und die Zersetzung mit Alkalien durch folgende Gleichungen wiedergeben zu können:



Greifswald, 5. Juli 1873.

Chemisches Universitäts-Laboratorium.

242. J. Piccard: Ueber das Chrysin und dessen Haloidderivate.

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

Im Verlauf einer pflanzenchemischen Untersuchung, welche einen andern Zweck verfolgte, hatte ich vor einigen Jahren in den Pappelknospen (*oculi populi* der Apotheker) einen noch unbekanntem, scharf characterisirten gelben Farbstoff entdeckt und unter dem Namen Chrysin oder Chrysin säure beschrieben (schweizerische Polyt. Zeitschrift von Bolley, 9. Band, 1864, S. 137).

Mangel an Material, eine mehrjährige Krankheit und sonstige Abhaltungen haben mir nicht erlaubt, meine damaligen Angaben früher zu ergänzen was ich im Folgenden zu thun beabsichtige.

Das Chrysin findet sich in den mit einem gelben, aromatischen, klebrigen Harze versehenen Knospen verschiedener *populus*-Arten, wie z. B. *p. pyramidalis*, *p. nigra* und besonders reichlich in der nordamerikanischen Art *p. monokifera* s. *balsamifera*, deren frische Herbst- oder Winterknospen gegen $\frac{1}{10}$ ihres Gewichtes reines Chrysin liefern.

Zur Herstellung desselben wird der weingeistige Auszug von 100 Gewichtstheilen frischer Knospen mit 12 Th. krystallisirtem Bleizucker in geistiger Lösung bei 70° versetzt. am andern Tage vom gelblichbraunen, schlammigen Niederschlag filtrirt, mit Schwefelwasserstoff vom Blei befreit und zur Wiedergewinnung des Spiritus abdestillirt. Nach dem Erkalten giesst man die überstehende, wässerige, stark essigsäure Flüssigkeit ab, und löst das schwere, dickflüssige Harz in wenig heissem Spiritus wieder auf. Hat man das richtige Verhältniss des Bleizuckers getroffen, so scheidet sich nach wenigen Tagen die Hauptmasse des Chrysin in Form eines gelben krystallinischen Bleisalzes ab. Bei Anwendung von zu wenig Bleizucker findet die Ausscheidung sehr langsam, unvollkommen oder auch gar nicht statt. Ein zu grosser Ueberschuss ist ebenso wenig rathsam, sowohl wegen der darauf folgenden sehr umständlichen Ausfällung des Schwefelbleies, als auch, weil der gelbe Niederschlag, dessen Entfernung beabsichtigt wird, sich in überschüssigen Bleiacetat theilweise wieder auflöst. Ein Mitfällung des Chrysin ist bei dem Vor-

handensein von viel frei gewordener Essigsäure absolut nicht zu befürchten.

Zur Reinigung wird das rohe Chrysin am besten zuerst mit wenig kochendem absolutem Alkohol, dann mit Aether und Schwefelkohlenstoff von wachsartigen Fetten, Harzen und etwas Schwefel befreit; kochendes Wasser entzieht ihm Salicin und Populin; kochendes Benzin nimmt einen Körper auf, den ich weiter unten als Tectochrysin beschreiben werde; durch Schmelzen bei 275° werden verschiedene Verunreinigungen verkohlt; zur Entfärbung endlich kann man die geistige Lösung mit einigen Tropfen basischen Bleiessigs versetzen und vom flockigen Niederschlag filtriren, der alle fremden Farbstoffe niederreißt. Nach Entfernung des Bleies mit Schwefelwasserstoff und zweimaliger Krystallisation aus Weingeist ist das Chrysin vollkommen rein.

I. Chrysin.

In reinem Zustande stellt es hellgelbe, millimeterlange, aber dünne, glänzende Krystalltafeln dar, welche bei 275° C. zu einer braunen Flüssigkeit ohne Zersetzung schmelzen und wenig darüber in feinen Nadeln sublimiren. Von Alkohol erfordert es in der Siedhitze circa 50 Th., in der Kälte 180 Th. zur Auflösung. In kochendem Eisessig und Anilin ist es ziemlich reichlich, in Aether weniger, in Schwefelkohlenstoff, Petroleum, Chloroform, sowie in Benzin kaum, in Wasser gar nicht löslich. In wässrigen Alkalien hingegen löst es sich leicht mit intensiv gelber Farbe auf und kann, falls die Lösung nicht zu lange gekocht wurde, durch Säuren unverändert wieder ausgefällt werden. Doch längeres Kochen mit fixen Alkalien, namentlich bei erhöhtem Druck, oder durch Erhitzen auf $200-300^{\circ}$ mit Natronkalk in einer offenen Verbrennungsröhre, wird das Chrysin unter Entfärbung und Entwicklung einer höchst angenehmen, bittermandelartig riechenden, öligen Flüssigkeit zersetzt. Eine ammoniakalische Lösung verliert beim Verdunsten ihr Ammoniak zum größten Theil und hinterlässt unlösliches Chrysin. Aus einer ammoniakalischen Lösung wird es durch Baryum- und Calciumchlorid in Form einer schön chromgelben, microscopisch-krystallinischen Verbindung gefällt, welche sich jedoch in feuchtem Zustande an der Luft schwärzt und keine so constante Zusammensetzung zu haben scheint, wie ich es früher angenommen hatte. In alkoholischer Lösung wird das Chrysin durch Bleizucker oder Bleiessig theilweise gefällt, aber durch einen Ueberschuss des Reagens oder durch einige Tropfen Essigsäure sogleich wieder aufgelöst. Eisenchlorid erzeugt in der spirituösen Chrysinlösung eine schmutzig violette Färbung.

Concentrirte Schwefelsäure und concentrirte Salpetersäure lösen es mit gelber Farbe auf, aus letzterer Lösung scheiden sich nach

einigen Augenblicken körnige Krystalle von Nitrochrysin aus. Eine interessante Reaction des Chrysin mit den Halogenen wird weiter unten besprochen.

Ueber die Zusammensetzung und die Molekular-Formel des Chrysin kann kein Zweifel bestehen. Dasselbe, nach verschiedenen Methoden und aus verschiedenen Materialien gewonnen, ist zu verschiedenen Zeiten 7 Mal in reinem Zustande, 1 Mal als Bromchrysin und 1 Mal als Nitrochrysin verbrannt worden.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
C	70.23	70.26	70.84	70.85	—	—	70.33
H	4.20	4.10	4.52	4.10	4.11	3.89	4.33
O	25.57	25.64	24.64	25.05	—	—	25.34

Von den beiden Formeln, $C_{11}H_8O_3$ und $C_{15}H_{10}O_4$, welche sich daraus ableiten lassen, hatte ich, bei meinen früheren Untersuchungen, auf Grund einer Barytverbindung, deren Zusammensetzung sich später als unbeständig erwies, die erste einfachere bis auf Weiteres angenommen, obschon alle Analysen mehr C und weniger H ergeben, als die Formel verlangt. Die weiter unten zu besprechenden Haloid-derivate führen indess unzweifelhaft zur zweiten Formel mit C_{15} . Ob H_{10} oder H_{12} , kann kaum in Frage kommen, indem die Formel $H_{12}H_{12}O_4$ 4.69 pCt. Wasserstoff, also mehr als jede gefundene Menge, erfordern würde.

	Gefundenes Mittel von 7 Analysen.	Berechnet nach $C_{11}H_8O_3$	Berechnet nach $C_{15}H_{10}O_4$
C	70.50	70.21	70.86
H	4.18	4.26	3.95
O	25.32	25.53	25.19
	100.00	100.00	100.00

II. Bibromchrysin.

Es gibt wenige Fälle, wo die Substitution auf eine so einfache, glatte Weise vor sich geht, wie hier. Vermischt man eine alkoholische Chrysinlösung mit überschüssigem Brom, so entsteht schon nach wenigen Sekunden ein aus zarten, büschelförmig gruppirten Nadeln bestehender, hellgelber Niederschlag. Auf einem Filter gesammelt, mit etwas bromhaltigem Alkohol ausgewaschen, über concentrirter Schwefelsäure getrocknet, verwandelt er sich in eine leichte, verfilate, seidenglänzende Masse, welche sich ohne Veränderung aufbewahren und über 100° erhitzen lässt.

Sie ist im höchsten Grade electricisch und lässt sich deshalb weder zerkleinern noch zerreiben, ohne dass die Theilchen nach allen Richtungen auseinander fliegen oder an andern Gegenständen hartnäckig hangen bleiben.

Die ausserordentliche Leichtigkeit, mit welcher die Verbindung vor sich geht, könnte vermuthen lassen, dass man es hier mit einem Additionsprodukt zu thun habe. Es gelang zwar nicht, die Menge des unzweifelhaft entstehenden Bromwasserstoffes, oder die des un-
verbrauchten Broms zu titriren; aber die Analyse der Verbindung und namentlich die Analogie mit dem Jodderivate sprechen deutlich für die Annahme einer Substitution. Die Zusammensetzung des Produktes wurde in verschiedenen Proben nach folgenden Methoden bestimmt:

1) Durch Glühen der reinen Verbindung mit Aetzkalk und Fällen mit Silbernitrat; gefunden 37.93 pCt. und 37.80 pCt. Brom.

2) Durch Erhitzen mit Salpetersäure, Silbernitrat und Kaliumbichromat in zugeschmolzener Glasröhre auf 200° und nachheriges Behandeln des gelblichen Niederschlages mit schwelliger Säure; gefunden 38.70 pCt. Brom.

3) Durch Versetzen einer gewogenen Menge Chrysin in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Brom und Eintrocknen des Ganzen, anfangs über conc. Schwefelsäure, später bei 100°. Für je 79 Gewichtszunahme wurde im Rückstand 80 Brom angenommen; gefunden 38.6 pCt. Es geht daraus hervor, dass die Substitution eine vollständige ist.

4) Verbrennung der reinen Verbindung mit Bleichromat:

	Gefunden.	Berechnet nach $C_{11}H_8Br_2O_4$.
C	43.28 pCt.	43.69
H	2.05	1.94
Br	38.70	38.83
O	15.97	15.54
	<hr/> 100.00	<hr/> 100.00

Die Substitution von Brom durch Hydroxyl ist mir nicht gelungen.

III. Bijodchrysin.

Die Reaction zwischen Chrysin und Jod in alkoholischer Lösung verläuft sehr träge und unvollkommen; erst nach mehreren Minuten sieht man einzelne Nadeln erscheinen, welche sich sehr langsam vermehren. Setzt man hingegen einige Tropfen Jodsäure zu, so erfolgt die Reaction ebenso rasch, elegant und vollständig als beim Brom. Man hat es hier offenbar mit einer Substitution zu thun: der Austritt des Wasserstoffs wird durch den Sauerstoff der Jodsäure begünstigt. — Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Vermischen einer wässrig-alkalischen Chrysinlösung mit einer solchen von Jod in Jodkalium; in diesem Falle aber färbt sich der gelbe Niederschlag, sobald Jod in Ueberschuss vorhanden ist, braunschwarz, indem eine

oberflächliche Verbindung von Bijodchrysin mit überschüssigem Jod, ähnlich der Jodstärke, entsteht. Durch Behandlung mit Alkohol; sowie durch freiwillige Verdunstung nimmt diese Verbindung die normale hellgelbe Farbe des Bijodchrysin wieder an.

Das Bijodchrysin scheint nicht so beständig zu sein, wie das entsprechende Bromderivat. Vielleicht schon beim Auswaschen oder beim Trocknen, jedenfalls aber bei 100° verliert es an Gewicht und ändert seine Farbe. Dieses mit dem Umstand, dass beim Glühen mit Aetzkalk violette Dämpfe entstehen, welche möglicher Weise unvollkommen zurückgehalten werden und dass bei der Auflösung der geglühten Masse in Salpetersäure vor der Silberfällung ein geringer Jodverlust unvermeidlich ist, erklärt zur Genüge das Deficit von 2 pCt. Jod, das die Analyse ergibt. Gefunden 48.0 pCt. Jod; berechnet nach der Formel $C_{16}H_8J_2O_4$: 50.1 pCt. Jod.

IV. Chlorchrysin.

Die Entstehung von langen Nadeln, welche durch ihre äusseren Eigenschaften den beschriebenen Brom- und Jodverbindungen sich ganz analog zeigten, wurde beim Einleiten von Chlor in eine heisse Lösung von Chrysin in Eisessig beobachtet, aber die Verbindung in zu geringer Menge erhalten, um analysirt werden zu können.

V. Nitrochrysin.

Chrysin säure löst sich in kalter, höchst conc. Salpetersäure reichlich auf; nach einigen Minuten erfolgt unter plötzlicher Erwärmung und Gasentwicklung die Ausscheidung eines krystallinischen Körpers. Denselben Körper erhält man durch mehrmaliges Eindampfen von Chrysin mit verdünnter Salpetersäure. Es entstehen dabei salpeterige Dämpfe, viel Kohlensäure, ziemlich viel Oxalsäure, ein rothgelber harziger Nitrokörper, eine farblose, krystallinische, in Wasser etwas lösliche, sublimirbare Substanz und endlich dieselbe aromatisch riechende Flüssigkeit, welche bei der Einwirkung von Alkalien auf Chrysin beobachtet wurde.

Die Reinigung des rohen Nitrochrysin gelang mir am besten, indem ich nach dem Abdampfen der überschüssigen Salpetersäure, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol auskochte und den schon ziemlich reinen Rückstand in Ammoniak auflöste. Dampft man die rothe ammoniakalische Lösung ein, so beobachtet man, dass sie bei einem gewissen Grade von Concentration unter Ammoniakverlust eine viel hellere Farbe annimmt und bald darauf zu einem Krystallbrei von nitrochrysin saurem Ammon erstarrt. Das schöne Salz wird durch Pressen von der Mutterlauge befreit und nach einmaligem Umkrystallisiren in wässriger Lösung mit einer Säure zersetzt. Der Schwefelmilch ähnliche Niederschlag stellt nach dem Auswaschen mit

Wasser und Weingeist vollkommen reines Nitrochrysin dar. Wegen der mannigfachen Verluste bei der Darstellung fällt die Ausbeute gering aus.

Das Nitrochrysin ist, wie die entsprechenden Brom- und Jod-derivate in Alkohol, Aether, Benzol etc., fast ganz unlöslich; es löst sich reichlicher in kochendem Eisessig und Anilin, und kann daraus in grösseren Krystallen erhalten werden. Mit Ammoniak bildet es zwei Salze von geringer Beständigkeit, das basische, orangeroth gefärbte, ist sehr leicht löslich, verliert beim Kochen seiner Lösung Ammoniak und geht dabei in das saure, schwer lösliche, hellgelbe Salz über, welches durch wiederholtes Eindampfen noch weiter an Löslichkeit, nie aber seinen ganzen Ammoniakgehalt verliert (Unterschied von Chrysin).

	Gefunden.	Berechnet nach $C_{11}H_8(NO_2)_2O_4$
C	52.79 pCt.	52.32 pCt.
H	3.16	2.38
O	—	18.61
N	misslungen	26.74
		<hr/> 100.00.

Die misslungene N-Bestimmung konnte wegen Mangel an Material nicht wiederholt werden, aber die Uebereinstimmung des Kohlenstoffs spricht für die Annahme von zwei Nitrylen, entsprechend den analysirten Dibrom- und Bijodechrysin.

Die Einwirkung von Natriumsulfhydrat zur Ueberführung in einen Amidokörper konnte wegen Mangel an Material bisher nicht untersucht werden.

Es kann nach dem Mitgetheilten kaum einen Zweifel unterliegen, dass das Chrysin mit der Formel $C_{11}H_8O_4$ ein Homolog im weitern Sinne des Alizarins und der Tringulinsäure ist (Ann. Chem. und Pharm. 165, 229). Mit der letzteren hat es die Eigenschaft gemein, zwei sehr substituierbare Wasserstoffatome zu besitzen. Die Diacetylverbindung ist noch nicht dargestellt, wird sich aber wahrscheinlich in derselben Weise erhalten lassen, wie bei der Tringulinsäure. Ueber das Verhalten des Chrysin gegen Alkalien und gegen Zinkstaub, sowie über die Beziehung desselben zu einem nahe verwandten noch unbekanntem Körper (welcher bei 135° schmilzt und in Benzol leicht löslich ist) hoffe ich nächstens berichten zu können.

Universitätslaboratorium Basel, Juni 1873.

243. J. Piccard: Ueber einige Bestandtheile der Pappelknospen.

(Eingegangen am 7. Juli; vorgelegt in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei der Gewinnung des Chrysin aus Pappelknospen, kamen ausser diesem Körper noch drei andere zum Vorschein, welche Erwähnung verdienen.

I. Das ätherische Pappelöl, welches den Knospen den feinen, balsamischen Geruch verleiht, lässt sich durch einfache Destillation mit Wasserdampf gewinnen. Aus einem Kilo frischer Knospen erhält man mit Leichtigkeit 5—6 CC. Oel. Bei der Rectification geht die Hauptmasse constant bei $260 - 261^{\circ} \text{C.}$ über (Quecksilberfaden nicht ganz in Dampf). Das specifische Gewicht wurde bei gewöhnlicher Temperatur 0.9002 gefunden.

Die Analyse einer frisch rectificirten und einer mehrere Wochen alten Portion ergab:

	Frisches Oel gefunden.	Nach C_8H_8 berechnet.	Altes Oel gefunden.
C	87.57	88.24	85.39
H	12.21	11.76	11.13
O	—	—	3.48
	<u>99.78</u>	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>

Gegen Oxydationsmittel verhält sich das Pappelöl wie Terpeninöl; da letzteres bei 161°C. siedet und ein specifisches Gewicht von 0.86 besitzt, so hat man es hier offenbar mit einem höheren, polymeren Terpeninöl von der Formel $n(\text{C}_8\text{H}_8)$ zu thun. Die Dampfdichte ist nicht bestimmt worden.

Dieses aromatische Oel, welches, soviel ich erfahren konnte, noch nicht rein dargestellt und untersucht worden ist, verdient deshalb einiges Interesse, weil es wegen seines angenehmen Geruches seit längerer Zeit die Aufmerksamkeit der Kräutersammler auf die Pappelknospen (*oculi populi* der Apotheker) gezogen hat. Sie werden nämlich zur Bereitung verschiedener Streichbalsame und Haarmixturen benutzt.

II. Beim Stehenlassen der wässrig-essigsäuren Lösung, welche sich nach der Ausfällung des Bleies mit Schwefelwasserstoff und nach der Destillation des Weingeistes über dem Harz ansammelt, scheidet sich nach einigen Tagen ein weisser, schillernder, krystallinischer Körper aus, welcher sich durch alle seine Eigenschaften als ein Gemenge von Populin und Salicin erweist. Dieses mit noch anderen Körpern verunreinigte Populin ist wahrscheinlich die Substanz, welche Hallwachs im trockenen Zustande analysirte (Ann. Chem. u. Pharm. Bd. 101, 372). Nach zweimaligem Krystallisiren aus Wasser und Alkohol fand ich in zwei Verbrennungen:

	Gefunden		Populin erfordert
	1.	2.	$C_{20}H_{22}O + 2aq.$
O	58.59	57.86	61.54
H	5.68	5.85	5.64
O	—	—	24.37
H ₂ O	5.47	4.88	8.45
			<u>100.00</u>

	Salicin: $C_{12}H_{16}O_7$	Halbwachs'sche Sub- stanz, trocken.
C	54.54	62.50
H	6.28	5.87
O	39.48	31.63
H ₂ O	0.00	—
	<u>100.00</u>	<u>100.00</u>

III. Bei der Reinigung einer Portion rohen Chrysin waren mir Abweichungen namentlich in Bezug auf Löslichkeits- und Krystallisationsverhältnisse aufgefallen. Nach einigem Suchen, gelang es mir, die Ursache davon in der Gegenwart eines neuen Körpers zu entdecken und denselben zwar nur in kleiner Menge aber in reinem Zustande zu isoliren.

Durch sein ganzes Verhalten verräth er eine grosse Analogie mit dem Chrysin, unterscheidet sich aber von demselben bestimmt durch folgende Charaktere:

1) Anstatt bei 275°, schmilzt er bei 130° C. also 145° niedriger. Um dieses anzudeuten, werde ich ihn im Folgenden Tectochrysin (*τηκτός* schmelzbar) nennen.

2) Er ist in Alkohol viel weniger löslich als Chrysin.

3) Er krystallisirt aus einer solchen Lösung in sehr langen Nadeln und nicht in Tafeln, wie das Chrysin.

4) Er löst sich mit grosser Leichtigkeit in Benzol auf, was seine Trennung von Chrysin gestattet.

5) Aus einer solchen Benzollösung krystallisirt er bei der Verdunstung in grossen, ausgebildeten, schwefelgelben Krystallen des klinorhombischen Systems. Es wurden an fünf verschiedenen Krystallen drei Combinationen, die erste von mir, die andern von Hrn. Stud. phil. Riggerbach gemessen und berechnet, nämlich:

$$\text{Fig. I: } OP, (\infty P \infty), \infty P, \frac{P'}{2}$$

$$\text{Fig. II: } OP, (\infty P \infty), (\infty P_2)$$

$$\text{Fig. III: } oP, (\infty P \infty), (\infty P_2) \frac{P'}{2}$$

Die Basisflächen sind eben, aber punctirt, die Längsflächen wachsglänzend, die hintere Hemipyramide rauh und wenig glänzend; die

Flächen des normalen Prismas sind stark glänzend, aber vertical gestreift, diejenigen des Prismas (∞P_2) sind etwas abgerundet. Die zwei letztern Thatsachen, vereint mit dem Umstande, dass beide Prismen nicht gleichzeitig an einem und demselben Krystalle gemessen werden konnten, bringen einige Unsicherheiten in die Bestimmung des Axenverhältnisses.

Fig. I.

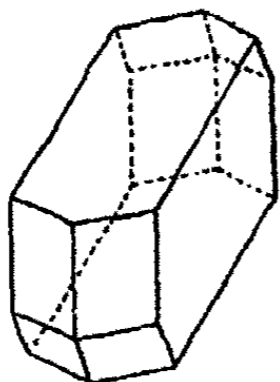


Fig. II.

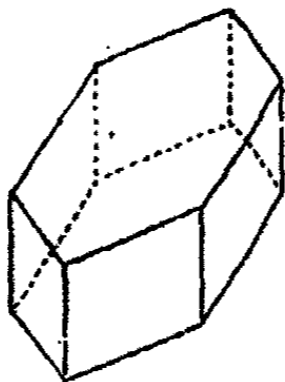
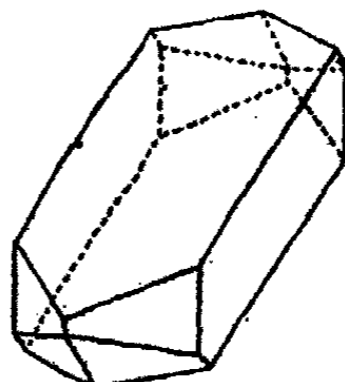


Fig. III.



		Gefundene Kantenwinkel:	
$(\infty P \infty)$ zu $\frac{P'}{2}$	118° 18'	(∞P_2) zu $(\infty P \infty)$	127° 20'
$\frac{P'}{2}$ zu $\frac{P'}{2}$	123° 24'	$o P$ zu $(\infty P \infty)$	90° —
$o P$ zu $\frac{P'}{2}$	93° 10'	∞P zu ∞P	133° 40'
$\frac{P'}{2}$ zu (∞P_2)	143° 25'	$\frac{P'}{2}$ zu ∞P	143° 30'
(∞P_2) zu (∞P_2)	105° 33'	$o P$ zu ∞P	56° 30'
(∞P_2) zu $o P$	119° 44'	$(\infty P \infty)$ zu ∞P	113° 10'

Berechnete Neigung der Klino- zur Hauptaxe: 53° 6'

Berechnetes Axenverhältniss Haupt- : Klino- : Orthoaxe
= 1.54 : 1 : 1.86.

6) Molekulargewicht und Zusammensetzung. Die Analyse des Bromderivates, welche nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt wurde, lässt gar keinen Zweifel darüber, dass das Molekulargewicht des Tectochrysin höher ist, als dasjenige des Chrysin und dass beide Körper gleichviel Sauerstoff, nämlich 4 Atome enthalten.

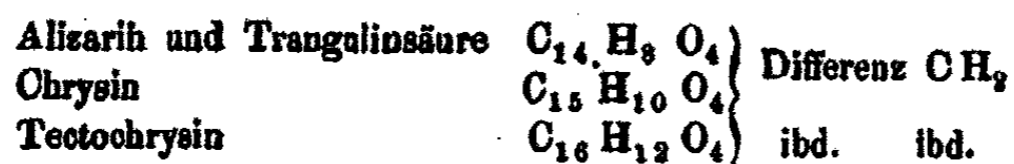
Reines Bibromtectochrysin gab beim Glühen mit Kalk und Fällern mit Silbernitrat 36.71 pCt. Brom.

Eine andere gewogene Portion Tectochrysin wurde in einem tarirten Kölbchen in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Brom vermischt und in einem trockenen Luftstrom bei 100° eingedampft; die Gewichtszunahme entsprach einem Gehalt von 35.46 pCt. Brom im Rückstand. Diese beiden Zahlen führen ungefähr zu einer Formel mit 17 Atomen Kohlenstoff, indem $C_{17} H_{12} Br_2 O_4$ 36.36 pCt.

Brom erfordert. Die Verbrennung des reinen Tectochrysin führt hingegen ziemlich genau zur Formel $C_{16}H_{12}O_4$, welche für ihr Bromsubstitutionsprodukt $C_{16}H_{10}Br_2O_4$ 37.55 pCt. Brom erfordern würde.

	Tectochrysin gefunden.	Berechnet nach $C_{17}H_{14}O_4$.	Berechnet nach $C_{16}H_{12}O_4$.
C	71.21	72.34	72.65
H	4.90	4.96	4.44
O	23.89	22.70	23.91
	100.00	100.00	100.00

Wenn letztere, wahrscheinlichere Ansicht sich bestätigt, so wäre das Tectochrysin als nächsthöheres Homolog des Chrysin zu betrachten und man hätte folgende einfache Beziehungen in der empirischen Zusammensetzung der vier Körper:



Universitätslaboratorium Basel, Juni 1873.

244. C. Böttinger: Ueber die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Brenztraubensäure.

(Eingegangen am 9. Juli.)

Bereits Wichelhaus (Annal. d. Chem. 143, 1) und Climenko (dies. Ber. IV, 465 und V, 477) haben die Einwirkung von PCl_5 auf Brenztraubensäure studirt, weichen aber in ihren Resultaten von einander ab. Während der Erstere bei Behandlung des Reaktionsproduktes mit H_2O nur Brenztraubensäure regenerirt erhielt, beschreibt Letzterer bei Verwendung von Alkohol statt des Wassers den Aether der Dichlorpropionsäure, welche von Wasser erst beim Erhitzen auf 130° Zersetzung erleidet.

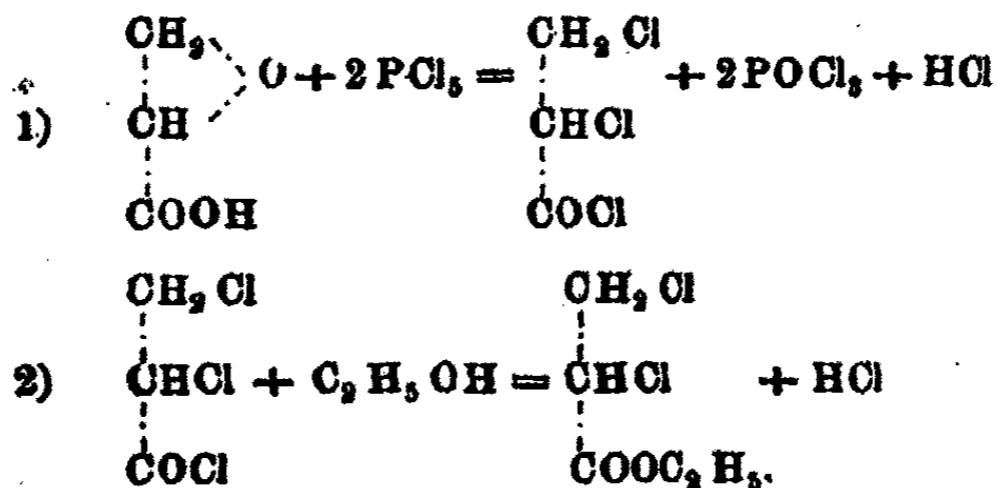
Da ich im Besitze grösserer Mengen von Brenztraubensäure war, und es mir wichtig erscheint, gerade mittelst einer so allgemein erfolgreich angewandten Reaction die Constitution der Säure zu entscheiden, entschloss ich mich zu einer Wiederholung des Versuchs, nachdem ich durch eine Vorprüfung das Terrain sondirt hatte. Brenztraubensäure (ganz rein, Siedepunkt 165°) wirkt unter sehr bedeutender Erhitzung heftig auf PCl_5 ein, ich mässigte daher die Reaction durch Abkühlen. Nach beendigter Einwirkung wurde erhitzt, es ging bei ca. $55-60^\circ$ eine wasserhelle stechend riechende Flüssigkeit über, welche beim Versetzen mit Alkohol deutlichen Geruch nach Essig-Aether gab.

Es wurde nunmehr der Versuch wiederholt und zwar 20 Gramm Brentraubensäure zu 50 Gramm PCl_5 nach und nach gegeben. Die Retorte stand in einer Kältemischung, die Reaction geht sehr glatt. Nach dem Verbrauch aller Brentraubensäure befand sich noch etwas festes PCl_5 in der Retorte, dasselbe wurde durch Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler verflüssigt. Ich gab dann tropfenweise Alkohol zur Masse, es findet eine ganz ruhige Einwirkung statt, dabei entweichen jedoch Ströme von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, so viel, dass man es nicht auf Rechnung vorhandener HCl und Alkohol setzen kann — und was merkwürdiger, von Kohlensäure. Nachdem soviel Alkohol zugegeben war, als zur Zersetzung nothwendig erschien, wurde im Wasserbade abdestillirt, es entweichen abermals beträchtliche Mengen von $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, etwas CO_2 , es ging aber auch eine ziemlich beträchtliche Menge einer wasserhellen Flüssigkeit über, deren Haupttheil bei ca. 70° siedet und nur Essigäther war. Ich bemerke nochmals, dass die verwendete Brentraubensäure rein war.

Der in der Retorte verbliebene Rückstand, ein dunkler Syrup, wurde mit ziemlich viel Wasser zusammengebracht, ein Theil des rothen Oels (Phosphorverbindungen) löste sich auf, ein anderer Theil wird nicht zersetzt. Dieses ist in der That der Aether von Climenko. Zur Reinigung desselben ist das geeignete Verfahren Ueberdestilliren mit Wasserdämpfen im Dampfstrom. Er geht ganz farblos über und wird der wässrigen Flüssigkeit, in welcher etwas gelöst ist, durch Schütteln mit Aether entzogen. Climenko giebt für diesen Aether die Constitutionsformel $\text{CH}_2\text{CCl}_2\text{COO}_2\text{H}_5$; es ist hieraus nicht ersichtlich, wie er die Carbacetonylsäure erhalten haben will, denn deren Constitution ist



Betrachtet man dagegen die Brentraubensäure als Aethylenoxyd, dessen einer Wasserstoff durch die Gruppe COOH ersetzt ist, so werden alle diese Reactionen viel ersichtlicher. Die CO_2 und das Acetylchlorid sind dann secundäre Erscheinungen. Für die Bildung des Aethers hatte man folgende Gleichungen:



Da Climenko keine Mittheilung gemacht hat über Bestimmung der Plätze der Cl-Atome in diesem Aether, behalte ich mir Versuche in dieser Richtung vor und werde später Mittheilung darüber machen. Oben habe ich erwähnt, dass sich ein Theil der rothen Oele in Wasser löste, ich schüttelte daher die wässrige Lösung mit Aether aus. Es geht allerdings eine Säure in Lösung, welche beim Verdunsten des Aethers syrupartig hinterbleibt: Dieselbe wurde mit H_2O verdünnt, mit $BaCO_3$ neutralisirt, etwas $Ba^3(PO_4)_2$ durch Filtration entfernt. Beim Eindampfen blieb ein Syrup zurück, doch war die Menge des darin gelösten Salzes so unbedeutend, dass es zur Analyse nicht reichte. Dies könnte allerdings brenztraubensaurer Baryt oder wahrscheinlicher hydrovins. Baryt sein. Bei erneuter Darstellung wird sich auch dies entscheiden lassen.

Ueber eine neue Säure aus der Brenztraubensäure. Vorläufige Mittheilung.

In Folgendem erlaube ich mir kurz Mittheilung über eine neue Säure, welche ich aus der Brenztraubensäure erhalten habe, zu machen. In dem letzten Berichte erwähnte ich, dass die Brenztraubensäure beim Erhitzen mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 130° keine Zersetzung erleidet, dass dagegen unter gleichen Umständen der bas. hydrovins. Baryt völlige Umwandlung erfährt. Es kam mir nun der Gedanke, zu untersuchen, wie sich eine nur zum Theil neutralisirte Brenztraubensäure beim Aussetzen in dieselben Bedingungen verhält. Es wurden daher 6 Röhren mit je 10 Gramm Brenztraubensäure, 6 Gramm $Ba(OH)_2$ und Wasser gefüllt und zugeschmolzen, dann auf 130° erhitzt. Schon nach 6 Stunden hatten sich die Röhren mit einem Krystallmagma gefüllt, dessen Masse durch weiteres Erhitzen noch vermehrt wurde. Dabei wuchs jedoch der Druck so bedeutend, dass 3 Röhren mit pistolenschussartigem Knall auseinander flogen, und eine andre beim Oeffnen an der Lampe platzte. Die beiden geretteten Röhren wurden entleert, die Krystalle auf ein Filtrum gebracht, etwas abgewaschen und durch Umkrystallisiren von etwas anhängendem Condensationsprodukt gereinigt. Die Krystalle erwiesen sich als eine Säure, sie haben einen prächtigen Glasglanz und sind in Wasser schwer löslich. Schon durch das Aussehen unterscheiden sie sich sehr von der Uvitinsäure, aber noch merklicher in den sonstigen Eigenschaften. Die neue Säure schmilzt constant bei 133° , erstarrt krystallinisch bei 126° , sublimirt nicht im Röhren. Beim Erhitzen auf Platinblech verflüchtigt sie sich augenblicklich mit nur ganz verschwindender Schwärzung desselben. Uvitinsäure schmilzt bekanntlich erst bei 285° , demnach über 150° höher. Die Säure wurde analysirt und es ergaben:

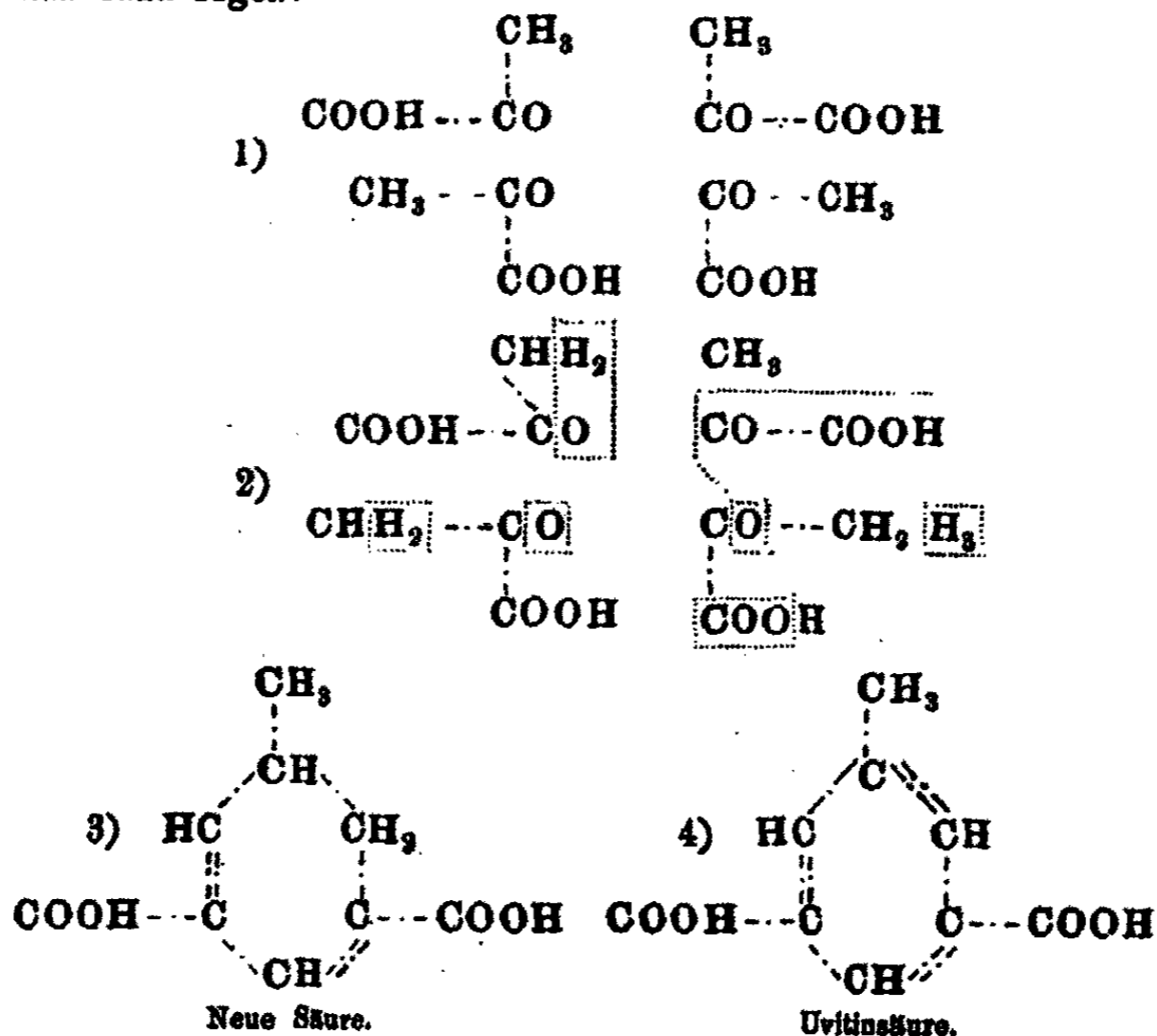
0.1643 Grm.	0.3576 CO ₂	entsp.	59.36 C
	0.0847 H ₂ O	-	5.73 H
Rest	O	-	34.91 O
			100.00

Diese Zahlen finden ihren einfachsten Ausdruck durch die Formel C₉H₁₀O₄, dieselbe verlangt C = 59.34, H = 5.5. —

Es scheint, dass diese Säure zur Uvitinsäure in derselben Beziehung steht, wie die Hydrophthalsäure zur Phtalsäure, d. h. sie enthält 2H mehr. Versuche werden über die Richtigkeit dieser Anschauung Auskunft ertheilen und werde ich mir später erlauben Mittheilungen zu machen. Diese Säure scheint mir überhaupt ein wichtiges Verbindungsglied zwischen der Brenztraubensäure und Uvitinsäure, denn man hat:

Neue Säure. Oxalsäure.

$4(C_3H_4O_3) = C_{12}H_{16}O_{12} = C_9H_{10}O_4 + C_2H_2O_4 + CO_2 + 2H_2O$
 Da die Hydrovinsäure sich von der Brenztraubensäure nur durch Mehrgehalt von H₂O unterscheidet, so wird an der empirischen Zersetzungsgleichung nur der Wassergehalt verändert. Dann kommt aber der Hydrovinsäure die Formel C₈H₁₀O₇ und nicht C₉H₁₄O₁₀ zu. Die Formel der Brenztraubensäure, wie sie Wichelhaus gab, als richtig vorausgesetzt und abgesehen von der Hydrovinsäure könnte man dann sagen:



245. Albert Theegarten: Zur Geschichte der Chloride des Acetons.

(Eingegangen am 10. Juli; vorgetragen von Hrn. Oppenheim.)

Nach den Angaben der HH. Kriwaksin¹⁾ und Bischoff²⁾ soll bei der Einwirkung von Chlor auf Aceton nur Mono- und kein Dichloraceton entstehen. Darauf theilten die HH. Glutz und Fittig³⁾ und Mülder⁴⁾ die Umstände, unter welchen das Dichloraceton erhalten wird, mit. In Folge der verschiedenen Mittheilungen über die Natur dieses Körpers nahm ich die Chlorirung nach Hrn. Mülder's Angaben vor. Die von mir erhaltenen Resultate der Einwirkung von Chlor auf Aceton stimmen mit denen von HH. Fittig⁵⁾, Glutz und Fittig und Mülder überein. Das Einleiten von Chlor in Aceton geschah unter beständigem Abkühlen. Gegen Ende, als keine Absorption von Chlor zu bemerken war, habe ich erst das Abkühlen unterlassen. Das rohe Produkt wurde mit Calciumcarbonat in Gegenwart von Wasser von Chlorwasserstoffsäure befreit, über Calciumchlorid getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Ich erhielt auf diese Weise eine vollkommen farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser, mit einem ätherischen, zuerst angenehmen, später stechenden Geruch.

Die Portion, welche zwischen 118° und 120° siedete, gab bei der Analyse folgende Werthe:

Gefunden.	CHCl ₂ COCH ₃ fordert.
C = 28.76	C = 28.34
H = 3.86	H = 3.14.

Die Bestimmung des Chlors ist nach Carius Verfahren ausgeführt. Zwei Bereitungen gaben:

Gefunden.	Theorie fordert.
1 = 55.45	55.9
2 = 55.57.	

Das Dichloraceton giebt ebenfalls wie auch Aceton mit den sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirende Verbindungen. Sein specifisches Gewicht bei 0° fand ich 1,326. Der corrigirte Siedepunkt nach Fittig ist 121.5°. Es ist in Wasser wenig, in Aether und Alkohol leicht löslich. Die ätzende Wirkung dieses Körpers konnte ich nicht bemerken.

¹⁾ Diese Berichte IV., S. 563.

²⁾ Diese Berichte V., S. 869.

³⁾ Journ. f. pr. Chemie, Bd. 119, S. 52.

⁴⁾ Diese Berichte V., S. 1007.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. 110, 40.

Meiner Ansicht nach kann diese Verbindung nur bei Anwendung von vollkommen trockenem Aceton entstehen; da doch die HH. Glutz und Fittig, um eine grössere Ausbeute des Produktes zu bekommen, den Aceton der Chlorirung in Gegenwart von Wasser unterworfen und zu negativem Resultate gelangten.

Chemisches Laboratorium der Neu Ruttlands Universität Provisor.

246. K. Birnbaum: Ueber die Hygroscopicität des Monocalciumphosphates.

(Eingegangen am 12. Juli.)

In einer früheren Abhandlung, in der ich Beiträge zur Chemie der Superphosphate¹⁾ veröffentlichte, habe ich angegeben, dass das reine nasse Calciumphosphat in eine Glocke über Wasser gestellt sehr schnell an seinem Gewichte zunehme, und dass es in Folge von Wasseranziehung in wenigen Wochen zuflüsse. Ich folgerte daraus, dass dieses Salz (und damit auch die Superphosphate) hygroscopisch sei und machte darauf aufmerksam, dass man bei den Analysen von Superphosphaten den Wassergehalt mehr berücksichtigen müsse, als es bisher zu geschehen pflegt, weil durch die Gewichtsvermehrung in Folge der Wasseraufnahme der Phosphorsäuregehalt des Präparates geringer erscheinen könnte.

Bei diesen Angaben befand ich mich im Widerspruch mit Beobachtungen von Erlenmeyer, welcher gefunden hatte, das Monocalciumphosphat sei nicht hygroscopisch. Meine Abhandlung veranlasste Erlenmeyer zur Wiederholung der Versuche, er berichtet über die dabei erhaltenen Resultate in den Verhandlungen der mathem.-physical. Classe der Münchener Academie 1872, Seite 269. Erlenmeyer giebt zu, dass das reine saure Calciumphosphat in mit Wasser gesättigter Atmosphäre begierig Wasser aufnehme, aber er behauptet, schon in wenigen Tagen gebe das zerflossene Salz das Wasser wieder ab, wenn man es an freie Luft stellte, es erreichte bald wieder das Gewicht, mit dem es längere Zeit im Laboratorium offen stehend sich constant erhalten hätte.

Dieses Verhalten des Monocalciumphosphates wäre höchst auffallend. Ein Salz, das in mit Wasserdampf gesättigter Luft Wasser aufnimmt, muss dies auch, wenn auch in geringerem Grade, in mässig feuchter Luft thun, der Wassergehalt des Salzes muss abhängig sein von dem Wassergehalte der dasselbe umgebenden Atmosphäre. Ich habe die Feststellung dieser Thatsache für wichtig genug gehalten, um eine Reihe von Beobachtungen vorzunehmen, deren Resultate ich hier zusammenstelle: 1.339 Gr. von ganz reinem über Schwefelsäure

¹⁾ Zeitschr. für Chemie 1871, 187.

getrockneten Monocalciumphosphat (Gehalt an $P_2O_5 = 56.4$ pCt.) zeigte, in gewöhnliche Laboratoriumluft gestellt, im Laufe einer Woche täglich gewogen, ein Gewicht, das zwischen 1.478 und 1.504 Gr. schwankte. Dann über Wasser gestellt vermehrte die Probe im Laufe von 3 Tagen ihr Gewicht auf 1.876 Gr.; an der Luft nahm das Gewicht in 3 Tagen wieder ab bis zu 1.501 Gr. Diese Beobachtungen bestätigen die Angabe von Erlenmeyer, dass die grösste Menge des von dem Salze aufgenommenen Wassers an gewöhnlicher Luft wieder abgegeben wird, aber sie zeigen auch, dass das Salz an der Luft nie mehr das Minimalgewicht erlangt, zu dem es über Schwefelsäure gekommen war, dass es vielmehr in seinem Gewichte schwankt. Dass die fortwährende Veränderung im Gewichte der Probe abhängig ist von dem Wassergehalte der umgebenden Luft, wurde nun so festgestellt, dass dieselbe zu obigen Versuchen benutzte Substanz an die freie Luft gebracht wurde, natürlich vor Regen und Staub geschützt. Einen Monat hindurch wurde fast täglich das Gewicht der Probe ermittelt und die Schwankungen im Gewichte verglichen mit den Veränderungen im Feuchtigkeitsgehalte der Luft. Diese letzten Zahlen wurden entnommen aus den Tabellen der meteorologischen Centralstation Carlruhe, welche im Hofe des Polytechnicums, aber ganz in der Nähe meines Laboratoriums, ihre Beobachtungen macht. Dem jedesmaligen Gewichte der Probe entsprechend berechnete ich den Gehalt an Phosphorsäure (P_2O_5):

Datum.	Gewicht der Probe.	Gehalt von P_2O_5 .	Feuchtigkeit der Luft in Procenten der vollständigen Sättigung mit Wasserdampf.
29. März	1.5570	48.5	98
30. -	1.5390	49.1	95
1. April	1.5115	49.9	58
2. -	1.4940	50.5	49
3. -	1.4780	51.0	31
4. -	1.4595	51.7	59
5. -	1.5245	49.5	88
6. -	1.5445	48.8	91
7. -	1.5580	48.6	81
8. -	1.5325	49.2	78
9. -	1.5085	50.0	61
10. -	1.4880	50.7	54
12. -	1.5105	49.9	76
13. -	1.5165	49.8	78
15. -	1.4645	51.5	61
16. -	1.4880	50.7	65
17. -	1.4995	50.3	71
18. -	1.5200	49.4	91
19. -	1.5635	48.2	96
20. -	1.5745	47.9	97
21. -	1.5335	47.6	88
22. -	1.5675	48.1	69

Das reine Monocalciumphosphat erscheint nach dieser Tabelle in

seinem Wasser- resp. Phosphorsäuregehalte vollständig abhängig von der Feuchtigkeit der Luft. Aus der Zusammenstellung, noch mehr aus der graphischen Darstellung der obigen Resultate tritt deutlich hervor, wie ein Maximum in der Luftfeuchtigkeit einem Minimum im Phosphorsäuregehalte entspricht, und umgekehrt. Die Differenz im Phosphorsäuregehalte des trocknen Salzes und des allein durch die freiwillige Wasseranziehung veränderten beträgt im Maximum 8.8 pCt.

Die Superphosphate enthalten als werthvollsten Bestandtheil das Monocalciumphosphat, es fragte sich, ob der Gehalt an diesem Salze die Eigenschaften des Düngemittels beeinflusse, ob auch in ihm noch die Hygroscopicität des Monocalciumphosphats hervortrete. Mit einem aus der englischen Fabrik von E. Packard & Co. in Ipswich stammenden Novana-Superphosphat wurden die obigen Beobachtungen genau wiederholt. 1.576 Gr. über Schwefelsäure getrockneten Superphosphates (mit 17.76 pCt. Monocalciumphosphat) hatten durch 14tägiges Stehen über Wasser ihr Gewicht auf 2.474 Gr. vermehrt; dabei war die Probe deutlich feucht geworden. Nachdem die Masse nachher 3 Tage an der Luft im Laboratorium stand, besass sie das Gewicht 1.756 und nahm nun zu und ab, wie oben das reine Monocalciumphosphat. Dieselbe Probe wurde dann an die Luft gestellt und gleichzeitig mit ihrer jeden Tag wiederholten Gewichtsbestimmung die Feuchtigkeit der Luft ermittelt:

Datum.	Gewicht der Probe.	Gehalt an $\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$.	Feuchtigkeit der Luft in Procenten ihrer vollen Sättigung mit Wasserdampf.
25. April	1.758	15.92	66
26. -	1.738	16.10	64
27. -	1.711	16.85	62
29. -	1.738	16.23	92
1. Mai	1.768	15.85	93
2. -	1.738	15.61	85
4. -	1.777	15.75	78
5. -	1.722	16.20	69
6. -	1.738	16.23	73
7. -	1.740	16.09	71
8. -	1.742	16.07	67
9. -	1.787	16.12	69
10. -	1.787	16.12	71
12. -	1.742	16.07	68
13. -	1.721	16.26	63
14. -	1.710	16.37	59
15. -	1.708	16.44	60
16. -	1.705	16.42	59
17. -	1.707	16.40	71
18. -	1.715	16.32	81
19. -	1.730	16.17	93
20. -	1.749	16.00	78
21. -	1.787	16.12	67
22. -	1.742	16.07	64
23. -	1.742	16.07	71

Man sieht aus dieser Zusammenstellung, dass auch der Gehalt eines Superphosphates an Wasser resp. an Monocalciumphosphat durchaus abhängig ist von dem Wassergehalte der Luft, auch hier fällt ein Minimum im Phosphorsäuregehalte zusammen mit einem Maximum der Luftfeuchtigkeit und umgekehrt. Das über Schwefelsäure getrocknete Material enthält 17.76 pCt. an löslichem Calciumphosphat, das durch Wasseranziehung bedingte Minimum im Gehalte des Düngmittels an diesem Salze betrug 15.61 pCt., also um 2.15 pCt. kann der Gehalt an löslichem Phosphat allein durch Wasseranziehung durch das Superphosphat an der Luft differiren. Bedenkt man, dass gewöhnlich in der Technik nur ein Schwanken im Gehalte des Düngmittels an Monocalciumphosphat um 0.5 pCt. zugelassen wird, so liegt auf der Hand, wie wichtig es ist, bei den Analysen der Superphosphate auch den Wassergehalt des Präparates zu kennen, wie wünschenswerth es ist, dass auch in Deutschland ebenso, wie es in England schon längst geschieht, bei den Analysen von phosphorsäurehaltigen Düngern der Wassergehalt derselben zugleich mit dem Phosphorsäuregehalte angegeben wird. — Diese Wasserbestimmung führt man am einfachsten mit einer besonderen Probe des Superphosphates aus, indem man dieselbe mit frisch durchgeglühtem Kalk mischt und wieder glüht.

Ich halte übrigens dieses Schwanken im Wassergehalte des Superphosphates durchaus nicht für die einzige Ursache für das Schwanken des Präparates an löslicher Phosphorsäure, wie Erlenmeyer nach seinen Bemerkungen zu meiner früheren Abhandlung zu glauben scheint, im Gegentheil giebt es noch viele andere Veranlassungen für wirkliche Abnahme an löslicher Phosphorsäure durch Bildung von unlöslichen Verbindungen. Ich stimme ganz mit Erlenmeyer darin überein, dass man diese Verhältnisse nur richtig erkennen kann, wenn man sämtliche im Superphosphat vorkommenden chemischen Verbindungen in reinem Zustande darstellt und ihre Wirkung auf einander studirt. Ueber die Untersuchungen, die ich schon längere Zeit in dieser Richtung anstellte, behalte ich mir vor, in einer späteren Abhandlung zu berichten.

Carlsruhe, 10. Juli 1873.

Chem.-technisches Laboratorium des Polytechnikums.

247. M. Nencki und W. Leppert: Ueber die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Rhodanammonium.

(Eingegangen am 13. Juli.)

Die leichte Acetylierung des Sulfoharnstoffs mittelst der wasserfreien Essigsäure und die Aussicht durch Abspaltung eines Moleküls Ammoniak von dem Acetylsulfoharnstoff zu einem Acetylsenfölsulfid $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}\left\{\begin{smallmatrix} \text{CS} \\ \text{N} \end{smallmatrix}\right.$ zu gelangen, machte es uns wünschenswerth, den dem

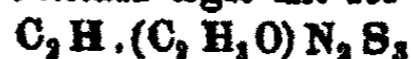
Acetylsenfölsulfid isomeren Cyansäureäther $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}\left\{\begin{smallmatrix} \text{CN} \\ \text{S} \end{smallmatrix}\right.$ darzustellen. Ein einfacher Weg hierzu schien uns in der Einwirkung der wasserfreien Essigsäure auf Rhodanammonium zu liegen. Die Umsetzung der beiden Substanzen könnte möglicherweise nach folgender Gleichung erfolgen:



Der angestellte Versuch hat uns indessen alsbald belehrt, dass die Reaction hier anders verläuft. Statt des erwarteten Aethers erhielten wir den sauren Acetyläther der zweibasischen Persulfocyanssäure $\text{C}_2\text{H}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})\text{N}_2\text{S}_2$.

Werden 3 Gewichtstheile völlig trockenen Rhodanammoniuns mit 2 Gewichtstheilen wasserfreier Essigsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so löst sich das Erstere unter Gasentwicklung mit intensiv gelber Farbe zum grössten Theil in der Essigsäure auf. Die dabei gasförmig auftretenden Produkte bestehen zum grössten Theile aus CNH und COS, in viel geringerer Menge aus SH_2 und CO_2 . Lässt man, wenn die Gasentwicklung nachgelassen hat, die Flüssigkeit erkalten, so erstarrt sie zu einer gelben krystallinischen Masse, die mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt, reichliche Fällung eines körnigen Niederschlages giebt. Man sammelt die abgeschiedene Substanz auf dem Filter, wäscht sie mit kaltem Wasser aus und krystallisirt aus siedendem 90 pCt. Alkohol um. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich der Acetylpersulfocyanssäureäther in prächtigen gelben Nadeln aus. In der Mutterlauge ist nur wenig von der Substanz gelöst und kann durch Wasserzusatz daraus gefällt werden.

Die Analyse der zweimal aus Alkohol umkrystallisirten und über SO_4H_2 getrockneten Substanz ergab mit der Formel



übereinstimmende Zahlen

Versuch.		Theorie.	
C	24.70 Proc.	C	25.00 Proc.
H	2.39	H	2.08
N	14.42	N	14.58
S	49.93	S	50.00.

Die Acetylverbindung zeigt in ihrem Verhalten mit der Persulfocycansäure die grösste Aehnlichkeit. In kaltem Wasser ist sie beinahe unlöslich, nur wenig in kochendem und krystallisirt daraus beim Erkalten in schönen gelben Nadeln. In Alkohol und Aether löst sie sich mehr als wie in kochendem Wasser. Ihre Lösungen reagiren schwach sauer und geben mit den meisten Metallsalzen unlösliche und amorphe Niederschläge. Vom verdünnten Ammoniak wird sie mit Leichtigkeit gelöst und kann durch Zusatz einer stärkeren Säure daraus unverändert abgeschieden werden. Von Alkalien wird sie dagegen rasch zersetzt. Beim Ansäuern und Erwärmen der alkalischen Lösung entweicht Essigsäure und Schwefelwasserstoff. Nach den sorgfältigen Analysen Völkel's¹⁾ ist die Persulfocycansäure zwei-basisch. Es ist uns nicht gelungen trotz vielfacher Bemühungen eine Metallverbindung der Acetylperausulfocycansäure, mit Ausnahme des Kupfersalzes von constanter Zusammensetzung zu erhalten, da die Salze derselben schon beim Trocknen im Vacuum wie es scheint, unter Bildung von Metallsulfiden sich leicht zersetzen. Die Kupferverbindung, erhalten durch Auflösen der Substanz in sehr verdünntem Ammoniak und Zusatz von Kupfervitriol, bildet zunächst einen olivengrünen, amorphen Niederschlag, der sich aber rasch in einen rothen verwandelt. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz zeigte folgende Zusammensetzung:

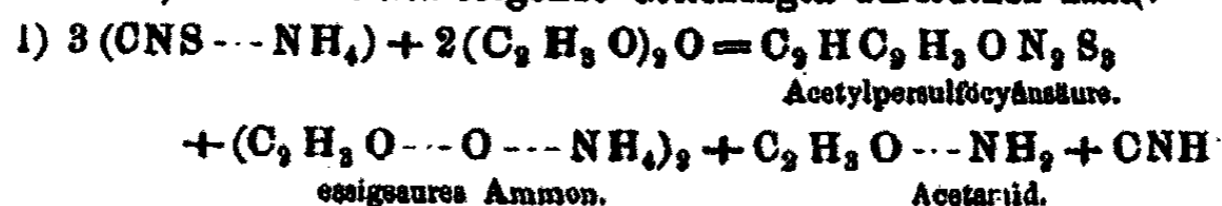
0.4241 der Substanz gaben 0.1003 CuO und 0.3227 der Substanz gaben 35.5 CC. N, bei 24° und 724^{mm} Barometerstand oder in Proc. gef. 18.89 Cu und 11.71 N. Die erhaltenen Zahlen stimmen auf ein basisches Salz von der Formel:

$[(C_2H_3O_2)_2S_2]_2Cu + CuO$, welche 19.27 Cu und 11.86 Proc. N verlangt.

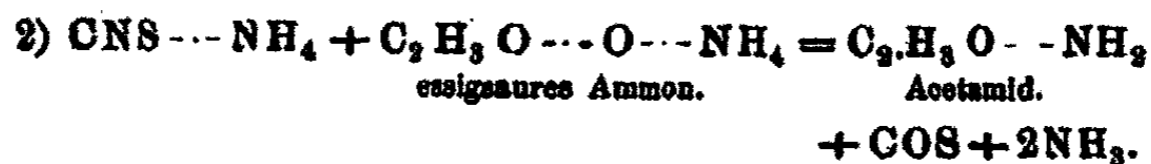
Unter den angegebenen Verhältnissen operirend erhielten wir aus 45 Grm. Rhodanammium und 30 Grm. Anhydrid 7 Grm. des Rohproduktes. Es ist zweckmässig, wenn die Ausbeute ergiebig sein soll, die Temperatur des Gemenges nicht über 80° C. steigen zu lassen. Erwärmt man nämlich Rhodanammium mit dem gleichen Molekulargewichte wasserfreier Essigsäure bis zum Siedepunkte der Letzteren, so trübt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung von Schwefel und aus einer herausgenommenen Probe wird durch Wasserzusatze keine Acetylperausulfocycansäure mehr abgeschieden. Setzt man das Erhitzen weiter fort, so destillirt etwas unverändertes Anhydrid und Schwefelkohlenstoff über, das zweite offenbar ein Zersetzungsprodukt des Acetyläthers, dann steigt rasch die Temperatur unter Entwicklung von Ammoniak bis auf 218—220°, und das krystallinisch erstarrende Destillat besteht fast aus reinem Acetamid.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 48, S. 78.

Die hier auftretenden Produkte sind daher zum Theil dieselben, die Hr. E. A. Letts¹⁾ bei der Destillation von Essigsäurehydrat mit Rhodankalium erhielt. Ohne Zweifel besteht die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Rhodanammonium in 2 aufeinander folgenden Perioden, die man durch folgende Gleichungen ausdrücken kann:

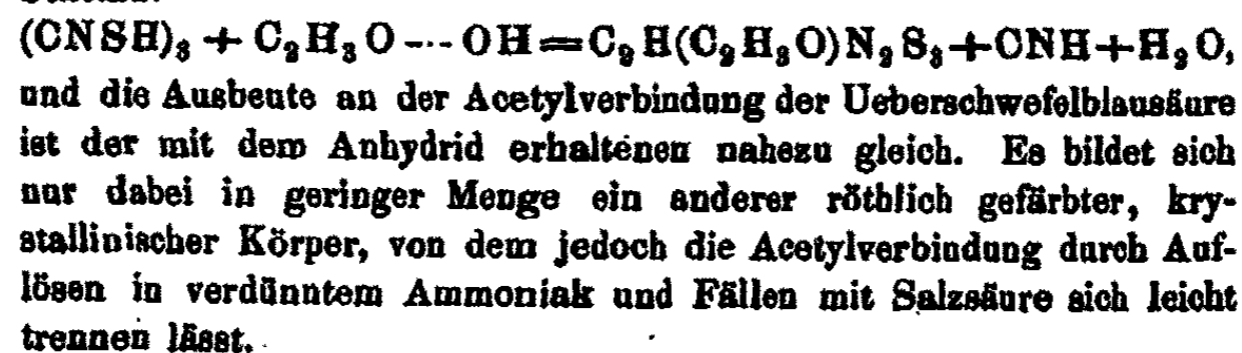


und in der zweiten Phase:



Das Auftreten von CO_2 und SH_2 würde man mit Hrn. Letts als Folge der Einwirkung des COS auf Acetamid nach der Gleichung: $\text{C}_2 \text{H}_3 \text{O} \cdots \text{NH}_2 + \text{COS} = \text{C}_2 \text{H}_3 \text{N} + \text{CO}_2 + \text{SH}_2$ erklären können. Wir müssen jedoch bemerken, dass in den Destillationsprodukten Acetonitril von uns nicht nachgewiesen werden konnte.

Für die Darstellung des Acetyläthers ist indessen die Anwendung des Anhydrids nicht nothwendig. Reines Essigsäurehydrat wirkt ebenfalls auf Rhodanammonium beim gelinden Erwärmen zunächst nach dem Schema:



Der Versuch, aus geschmolzener Benzoesäure und Rhodanammonium den Benzoylpersulfocyanäureäther zu erhalten, fiel negativ aus. Die Temperatur, bei welcher die beiden Substanzen auf einander wirken, ist jedenfalls für das Bestehen des etwa gebildeten Aethers viel zu hoch; auch hier ähnlich wie beim Rhodankalium, bildet sich unter stürmischer SH_2 -Entwicklung hauptsächlich Benzonitril. Nach der Beobachtung von L. Glutz²⁾ verwandelt Jodphosphor oder nascenter Wasserstoff aus Zinn und Salzsäure die Persulfocyanäure in Sulfobarnstoff, die daneben noch auftretenden Spaltungsprodukte sind Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff. Wir haben ge-

¹⁾ Diese Ber. V, S. 669.

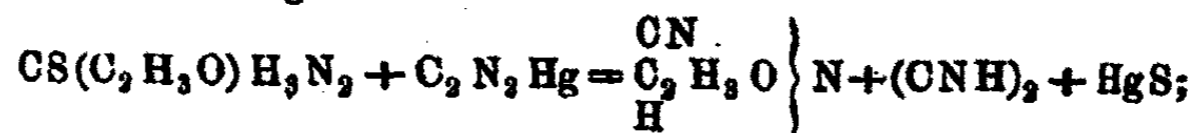
²⁾ Diese Ber. III, S. 343.

funden, dass die Acetylverbindung mit reducirenden Agentien behandelt ebenfalls zu Schwefelharnstoff umgewandelt wird.

Acetylpersulfocyan säure mit Eisenpulver und verdünnter Essigsäure auf dem Wasserbade erwärmt, löst sich in der Letzteren mit tief blauer Farbe auf, die jedoch bald verschwindet. Aus dem farblosen Filtrat wurde das Eisen durch Schwefelammonium entfernt und die Flüssigkeit zum Trocknen eingedampft. Der Rückstand besteht aus essigsaurem Ammonium und Schwefelharnstoff, der durch Krystallisation zunächst aus absolutem Alkohol und dann aus wenig heissem Wasser von dem essigsauren Salze getrennt werden konnte. Genau so wirkt auch Zinn und verdünnte Salzsäure. Wir haben den Sulfharnstoff aus der Acetylpersulfocyan säure rein dargestellt und seine Identität durch eine N-Bestimmung bestätigt (gef. N 36,42 Proc. ber. 36,84 Proc.). Hierdurch ist die von uns erhaltene Verbindung als eine acetylierte Persulfocyan säure genügend charakterisirt. Auch in Bezug auf die Lagerung der Atome im Molekül der Persulfocyan säure scheint uns die Reduction unseres Aethers zu Sulfharnstoff nicht ohne Interesse zu sein. Sind die Wasserstoffatome der Persulfocyan säure an Stickstoff gebunden, etwa nach folgendem Schema: $\begin{matrix} \text{CNS} \\ \text{NH}_2 \dots \text{CS} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{CNS} \\ \text{NH}_2 \dots \text{CS} \end{matrix}} \right\} \text{S}$, so hätte man jedenfalls nicht den Sulfo-, sondern den Acetylsulfharnstoff erwarten können, da dies nun nicht der Fall, so ist es uns wahrscheinlicher, dass die beiden Wasserstoffe der Persulfocyan säure an den Schwefel gebunden sind.

Zum Schluss sei es noch gestattet eine den Acetylharnstoff betreffende Beobachtung hinzuzufügen.

Acetylsulfharnstoff (dessen Schmelzpunkt bei 165° C. liegt) wird durch Cyanquecksilber leicht entschwefelt. Die wässrige Lösung der beiden Substanzen giebt in der Wärme unter Entwicklung von Blausäure sofort einen Niederschlag von Metallsulfid. Man kann nicht bezweifeln, dass in der ersten Instanz die Umsetzung hier in folgender Gleichung ihren Ausdruck findet:



als aber die Flüssigkeit, nach der vollständigen Entschwefelung, auf dem Wasserbade concentrirt wurde, schied sich in weissen Nadeln eine Substanz aus, deren Analysen und Verhalten gegen Reagentien uns leicht überzeugten, dass sie Acetylharnstoff ist. Danach verwandelt sich das zunächst gebildete Acetylcyanamid in wässriger Lösung durch Aufnahme eines Moleküls H_2O in den Acetylharnstoff. Es wird von Interesse sein, die Entschwefelung des Acetylsulfharnstoffs in Gegenwart von Ammoniak vorzunehmen. Ein Versuch, den wir demnächst ausführen wollen.

Laboratorium für medicinische Chemie in Bern.

248. Plascuda und Th. Zincke: Zur Kenntniss des Benzyltoluols.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 14. Juli.)

Die vor einiger Zeit von van Dorp ausgeführte Umwandlung des Benzyltoluols $C_6H_5-CH_2-C_6H_4-CH_3$ in Anthracen¹⁾ hat von Neuem die Aufmerksamkeit auf den ersteren Kohlenwasserstoff gelenkt; ganz besonders tritt jetzt die Frage nach der relativen Stellung der Gruppen $C_6H_5-CH_2$ und CH_3 im Benzolkern in den Vordergrund. Auf Grund jener synthetischen Darstellung des Anthracens könnte man geneigt sein, dem Benzyltoluol die Stellung 1, 2 zu geben, doch steht mit einer derartigen Annahme eine von Merz und Kollarits²⁾ gemachte Beobachtung nicht im Einklang. Letztere Chemiker fanden, dass ihr Tolyphenylketon (Zincke's Methylbenzophenon) bei der Oxydation die von dem Einen von uns aus dem Benzyltoluol erhaltenen Benzoylbenzoesäure liefert, beim Erhitzen mit Natronkalk aber in Benzol und 1, 4 Toluylsäure zerfällt. Diese Versuche ergaben für die Benzoylbenzoesäure die Stellung 1, 4 und somit dieselbe Stellung für das Benzyltoluol, aus welchem jene Säure durch einfache Oxydation erhalten wird.

Im letzten Hefte dieser Berichte (S. 753) theilen nun van Dorp und Behr neue auf denselben Gegenstand bezügliche Thatsachen mit. Die genannten Herren haben flüssiges und festes Tolyphenylketon, welches nach der Methode von Mertz und Kollarits dargestellt worden war, über erhitztes Bleioxyd und über erhitzten Zinkstaub geleitet. Das flüssige Keton lieferte hierbei Anthrachinon und Anthracen, das feste (1,4) Keton liess sich weder in Anthrachinon noch in Anthracen überführen. Hieraus darf man wohl zunächst schliessen, dass, wenn überhaupt glatt verlaufende Reactionen stattfinden, nicht das feste Tolyphenylketon, welches der Benzoylbenzoesäure entspricht, und damit auch nicht das von dem Einem von uns untersuchte Benzyltoluol mit dem Anthracen in näherer Beziehung stehen und weiter, wenn das noch aus jenem Benzyltoluol Anthracen dargestellt werden kann, dasselbe nicht dem Benzyltoluol, sondern einem andern Kohlenwasserstoffe, wahrscheinlich einem zweiten Benzyltoluol seine Entstehung verdanke. Diese letztere Schlussfolgerung deuten auch bereits van Dorp und Behr in ihrer Mittheilung an.

In der That besteht das aus Benzylchlorid und Toluol mit Zink dargestellte Benzyltoluol, wie wir gefunden haben, in den meisten Fällen, wenn vielleicht auch nicht immer, aus zwei Modificationen, insofern es bei der Oxydation neben der Benzoylbenzoesäure eine zweite

¹⁾ Diese Ber. V, 1070.

²⁾ Ibid. VI, 538.

isomere Säure lieferte. Die früher von dem Einen von uns nach derselben Richtung angestellten Versuche haben bekanntlich ein negatives Resultat ergeben, doch wurde schon damals die Ansicht ausgesprochen, die Reaction möchte nicht immer gleichmässig glatt verlaufen, dieses hat sich denn auch bei einem weiteren Studium des Benzyltoluols bestätigt; sowohl bei der wiederholten Darstellung des Kohlenwasserstoffs selbst, als auch einiger seiner Derivate, wurden Verschiedenheiten beobachtet, welche uns an der Individualität desselben zweifeln liessen. Ganz besonders führte uns das Studium der Benzyltoluolsulfosäuren auf diesen Gegenstand; beim Schmelzen jener Derivate mit Kalihydrat erhielten wir so complicirte und unentwirrbare Resultate, dass wir den Grund nur in dem angewandten Benzyltoluol suchen konnten und dieses deshalb einer sorgfältigen Prüfung unterwarfen.

Wir haben 200 Grm. Benzyltoluol in Mengen von 20 Grm. mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt und die Oxydation, um tief eingreifende Zersetzung zu vermeiden, so geleitet, dass noch ein Theil des Kohlenwasserstoffes unoxydirt blieb und eine ziemliche Quantität von Keton erhalten wurde. Die Trennung der Produkte geschah durch Digestion mit Natronlauge, welche nun die entstandene Säure löste, und Behandeln des in Natronlauge unlöslichen Rückstandes von Chromoxyd, Natron und Kohlenwasserstoff mit concentrirter Salzsäure, wodurch die beiden letzteren abgeschieden wurden und von der Chromflüssigkeit abgehoben werden konnten. Aus der Natronlösung wurde der grösste Theil der Säure durch Salzsäure ausgefällt, der Rest aus der Mutterlauge durch Aether ausgezogen und die Gesamtmenge dann in verdünnter Ammoniakflüssigkeit gelöst und mit Chlorbaryum gefällt; der Niederschlag von benzylbenzoos. Baryt wurde abfiltrirt, aus der Mutterlauge die Säure abgeschieden und von Neuem in obiger Weise behandelt, so lange noch eine Ausscheidung von benzylbenzoos. Baryt erfolgte. Die aus der schliesslich restirenden Mutterlauge durch Salzsäure abgeschiedene Säure enthält Benzoesäure, Benzoylbenzoosäure und eine hochschmelzende Säure, über deren Natur wir augenblicklich nichts Näheres mittheilen können; der Hauptmenge nach jedoch bestand sie aus der oben erwähnten mit der Benzoylbenzoosäure isomeren Säure, welche wir vorläufig als β -Benzoylbenzoosäure bezeichnen wollen. Wir haben diese Säure durch häufiges Umkrystallisiren des Rohproduktes, wobei stets der schwer lösliche Theil zurückgelassen wurde, in reinem Zustande dargestellt.

Die β -Benzoylbenzoosäure krystallisirt aus heissem Wasser, worin sie bedeutend leichter löslich ist wie die α -Säure, in langen breiten Nadeln, welche aus Aggregaten prismatischer Krystalle bestehen; ehe diese Nadeln sich bilden, trübt sich die Lösung von

Berichte d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. VI.

ausgeschiedenen Oeltröpfchen merklich. Beim langsamen Verdunsten der wässrigen oder schwach alkoholischen Lösung werden isolirte, gut ausgebildete, anscheinend monokline Prismen erhalten, welche häufig einen rhomboedrigen Habitus annehmen. Die Säure enthält über Schwefelsäure getrocknet, 2 Mol. Wasser, welche sie bei 100° verliert. Die wasserhaltige Säure schmolz bei 85—87°, die bei 100° getrocknete bei 127—128°; erstere verliert beim Schmelzen Wasser, so dass sich der Schmelzpunkt bei mehrmaligem Schmelzen erhöht.

Die Salze der Säure scheinen sämmtlich leicht löslich zu sein; der Aethyläther krystallisirt in glänzenden, schön ausgebildeten prismatischen, dem rhombischen System angehörenden Krystallen, welche bei 58° schmelzen¹⁾

Wir haben dann weiter das oben erwähnte Gemenge von Kohlenwasserstoff und Keton einer näheren Untersuchung unterworfen; vor Allem, um das von dem Einen von uns schon früher dargestellte, aber nur in flüssigem Zustand erhaltene Keton mit dem von Merz und Kollarits gewonnenen, mit welchem es seines Oxydationsproduktes wegen identisch sein sollte, näher zu vergleichen. Durch wiederholtes Fractioniren wurde sehr bald eine Trennung des Kohlenwasserstoffs vom Keton erreicht; letzteres ging von 305—315° über, wurde aber selbst bei wochenlangem Aufbewahren nicht fest. Als ein Krystall von festem Tolyphenylketon, welches wir der Güte des Hrn. Professor Merz verdanken, hinzugefügt wurde, trat sofort Krystallisation ein. Das Ganze verwandelte sich in einem Brei reiner Krystallnadeln; dieselben wurden durch Abtropfen von flüssigen Theilen befreit, scharf ausgepresst und aus Alkohol und Aether umkrystallisirt, die erhaltenen, ausgezeichnet schön ausgebildeten Krystalle waren völlig übereinstimmend mit dem von Hrn. Merz uns übersandten. Der flüssige Theil, etwa das doppelte der Krystalle betragend, wurde von Neuem fractionirt; jetzt ging das meiste von 308—307°, nur wenig von 307°—310°, noch weniger von 310—315° über; zu allen Fractionen wurde festes Keton gebraucht und in einer Kältemischung abgekühlt; die erste Fraction setzte nichts Festes, die zweite wenig ab, die dritte erstarrte fast ganz. Das Auspressen etc. wurde nun wiederholt, und schliesslich noch einige Mal rectificirt; der Siedepunkt lag jetzt bei 305—306° (Thermometerkugel im Dampf); wurde das Thermometer ganz in den Dampf gebracht, so ging die Hauptmenge bei 315—316° (758 Mm. Druck) über, während das feste Keton unter denselben Bedingungen 313—314° und 326.5° zeigte. Wahrscheinlich ist das auf diese Weise erhaltene flüssige Keton identisch mit dem von Merz

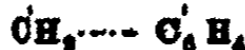
¹⁾ Der Aethyläther der α -Benzoylbenzoesäure krystallisirt in monoklinen Krystallen und schmilzt bei 52°.

und Kollaritz erhaltenen und wird bei der Oxydation die β -Benzoylbenzoesäure liefern. Ausser diesen Körpern wurde noch ein dritter erhalten, welcher bei den ersten Destillationen im Kölbchen zurückblieb und sich durch Aussehen, Sublimirbarkeit und Schmelzpunkt (373°) als Anthrachinon zu erkennen gab. Das Auftreten dieses letztern wird ebenso wenig wie das der vorhin erwähnten schwer schmelzbaren Säure mit den Benzyltoluolen in directem Zusammenhang stehen, beide werden wahrscheinlich von kleinen Mengen höherer Kohlenwasserstoffe, von denen das Benzyltoluol nicht sorgfältig genug gereinigt worden ist, herleiten sein ¹⁾.

Die mitgetheilten Versuche können wohl kaum einen Zweifel darüber lassen, dass das Benzyltoluol aus mindestens zwei Modificationen besteht. Welche von beiden nun bei höherer Temperatur das Anthracen liefert, lässt sich vorläufig mit Sicherheit nicht entscheiden; nach van Dorp's Angaben muss die Ausbeute von Anthracen eine sehr beträchtliche sein, er erhielt direct 10 pCt. vom angewandten Benzyltoluol und weitere Quantitäten bei neuem Erhitzen eines neben dem Anthracen sich bildenden Oeles. Das Benzyltoluol scheint aber nach unsern Versuchen kaum 10 pCt. des zweiten Kohlenwasserstoffes zu enthalten, so dass ein Theil des entstandenen Anthracens auf Rechnung der ersteren Modification zu schieben wäre.

Ob dies in der That der Fall ist, oder ob das rohe Benzyltoluol je nach den bei seiner Darstellung eingehaltenen Bedingungen der Art in der Zusammensetzung differirt, dass das eine Mal die Eine, das andere Mal eine andere Modification überwiegt, lassen wir dahin gestellt sein. Zunächst werden, um die Frage nach der Herkunft des Anthracens zu entscheiden, Versuche zur Reindarstellung der Benzyltoluole nöthig sein. Vielleicht gelingt es, aus den Ketonen, welche

¹⁾ Das Anthrachinon könnte von etwas beigemengtem Anthracen, welches sich entweder direct bei der Darstellung des Benzyltoluols gebildet hat oder bei der wiederholten Destillation des Rohproduktes entstanden ist, herrühren; es kann aber auch von einem Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10} - OH_2$



deriviren, dessen Bildung aus 2 Mol. Benzylchlorid durch Verlust von 2 Mol. Salzsäure leicht verständlich ist. Ich habe schon vielfach versucht, diesen Kohlenwasserstoff, welche für die Formirung des Anthrachinons von Bedeutung wäre, darzustellen, aber bis jetzt vergebens. Unter andern hoffte ich ihn in den Produkten der Einwirkung von Wasser bei höherer Temperatur auf Benzylchlorid zu finden, da er eigentlich das erste Produkt jener Reaction sein sollte, allein trotz mehrfach abgeändeter Versuchsbedingungen ist dieses noch nicht gelungen. Die nähere Untersuchung der neben Benzyltoluol aus Benzylchlorid und Toluol durch Zink entstehenden Produkte, mit welchen Hr. Weber beschäftigt ist, wird zeigen, ob das Anthrachinon in der That von jenem Kohlenwasserstoff oder vom Anthracen abstammt; der Hauptmenge nach bestehen diese Produkte neben sehr hochsiedenden Körpern aus einem bei 393° — 395° siedendem Kohlenwasserstoff, welcher bei der Oxydation kein Anthrachinon liefert.

Th. Z.

sich nach der Methode von Merz und Kollaritz in grösserer Menge darstellen lassen, jene Kohlenwasserstoffe in reinem Zustande zu erhalten; im entgegengesetzten Falle wären wohl Versuche zur direkten Synthese, welche auch über die relative Stellung der Gruppen mehr Anhaltspunkte geben würde, am Platze. Da van Dorp und Behr mit diesem Gegenstande beschäftigt zu sein scheinen, so haben wir unsere Versuche nach dieser Richtung hin vorläufig eingestellt und wollen nur darauf aufmerksam machen, dass das dem festen Tolyphenylketon entsprechende Benzyltoluol wahrscheinlich ein fester Körper sein wird, dessen Schmelzpunkt um einige Grade höher liegen müsste wie der des Benzylbenzols, ähnlich wie das Tolyphenylketon um etwas höher schmilzt wie das Diphenylketon.

249. G. A. Barbaglia: Zur Kenntniss des käuflichen und des reinen Isobutylaldehyds und Isobutylalkohols.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CLXIX.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Einige vergleichende Beobachtungen über das von mir in diesen Berichten ¹⁾ beschriebene Monochloraldehyd mit dem Monochloraceton haben mich überzeugt, dass die beiden Chlorverbindungen nicht isomer, wie ich angegeben habe, sondern identisch sind.

In der Befürchtung, dass der von mir in meinen Versuchen gebrauchte Isobutylaldehyd eine gewisse Menge Aceton enthalte, machte ich zwei Dampfdichtebestimmungen, und die erhaltenen Resultate bestätigten allerdings meine Voraussicht.

Ehe ich die zu diesem Zwecke angestellten Analysen anführe, will ich bemerken, dass ich die von mir in meinen Versuchen verbrauchten $3\frac{1}{2}$ Kilogramm Isobutylaldehyd in der unter der Leitung von Hrn. Dr. Krämer stehenden chemischen Fabrik von Kahlbaum gekauft habe, und dass ich jedesmal vor dem Gebrauche seine Identität durch fractionirte Destillation festzustellen suchte und ihn in drei Theile bei folgenden Temperaturen trennte:

1. Theil von 56 bis 60°,
2. - - 60 - 68°,
3. - - 68 - 75°.

Die Gewichts-Verhältnisse der drei verschiedenen Theile habe ich nicht beständig gefunden, sondern sie schwankten, indem ich auf 1 Kilogramm erhielt

¹⁾ Diese Berichte VI, 817.

vom 1. Theil zwischen G. 150 und G. 800,
 - 2. - - - 600 - - 800,
 - 3. - - - 150 - - 250.

Den ersten Theil habe ich mit Natriumbisulfid behandelt und dabei bildete sich immer ein reichlicher krystallinischer Niederschlag; den zweiten Theil habe ich zum Zwecke meiner Versuche mit Chlor behandelt, und den dritten Theil, da er durch Natriumbisulfid kaum mehr einen geringen Niederschlag gab, habe ich stets unbenutzt gelassen. Ich habe folglich nur den ersten Theil analysiren können. Zuerst habe ich eine Dampfdichtebestimmung des nur durch fractionirte Destillation getrennten Theiles (Siedepunkt 56—60°) gemacht, dann eine zweite der durch die Natriumhydrosulfidverbindung gereinigten Flüssigkeit. Beide Substanzen wurden vor der Bestimmung über Calciumchlorid getrocknet. — Hier sind die Resultate:

Erste Bestimmung.	Zweite Bestimmung.
28.46	28.81,

welche fast der theoretischen Ziffer des Acetons (29) und nicht derjenigen des Isobutylaldehyds (36) entsprechen.

Hiernach müssen wir den ersten Theil als reines Aceton annehmen.

Wenn wir jetzt die geringe Menge Aceton (welcher im zweiten nicht direct analysirten Theil sich befindet) berechnen wollen, brauchen wir nur die Menge vom erhaltenen Monochloraceton abzuziehen. Aus meinen vor einigen Monaten angestellten Versuchen habe ich erfahren, dass 500 Gr. Flüssigkeit 150 Gr. Monochloraceton gaben. Nun verhalten sich die Molekulargewichte des Monochloracetons und des Acetons:

$$92.5 : 58 = 150 : X.$$

$$X = \frac{58.150}{92.5} = 94.$$

Ziffern, welche durch 5 dividirt, 18.8 Aceton in 100 Theilen oder 188 Gr. Aceton in einem Kilogr. Flüssigkeit ergaben.

Wenn wir 150 Gr. (15 pCt.) als geringste Menge des ersten Theiles, welchen ich als reines Aceton befunden habe, zu 188 Gr. (18.8 pCt.) der geringsten Menge Aceton des zweiten Theiles addiren, so haben wir 338 Gr. Aceton pro Kilogramm oder 33.8 pCt., welcher im käuflichen Aldehyd enthalten war. — Wenn wir zu diesem Theile 338 Gr. (33.8 pCt.) noch die 150 Gr. (15 pCt.), die geringste Menge des dritten Theiles der Flüssigkeit, addiren, so haben wir endlich 488 Gr. (48.8 pCt.) unbrauchbarer oder schädlicher Substanz, welche in diesem Aldehyd enthalten war.

Die Anwesenheit von Isobutylaldehyd in dieser Flüssigkeit war schon im vorigen December bei der Polymerisation bewiesen und

findet sich in diesem Berichte¹⁾ publicirt. — Ich will jetzt ausserdem bemerken, dass ich die Menge polymerisirten Aldehyds, im Vergleich mit der ganzen Menge der gebrauchten Flüssigkeit, sehr klein gefunden habe, und dass die übrige Flüssigkeit einen deutlichen Acetongeruch zeigte.

Woher kommt nun die angeführte grosse Masse Aceton? Kommt sie aus dem Isobutylalkohol her oder aus andern Substanzen? Mit andern Worten — kann der Isobutylalkohol in Berührung mit der oxydirenden Mischung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure in Aceton direct sich verändern? Oder kommt das Aceton aus Isopropylalkohol? —

Um dieses Problem zu lösen, habe ich mich mit dem Studium des käuflichen Isobutylalkohols und dann mit seiner Reinigung beschäftigt.

Um seine relative Güte zu kennen, habe ich drei verschiedene Qualitäten käuflichen Isobutylalkohols der fractionirten Destillation unterworfen, mit den folgenden Resultaten:

Käuflicher Isobutylalkohol.	1. Theil		2. Theil		3. Theil	
	v. 108—107°.		v. 107—108.5°.		v. 108.5—112°.	
1. Qualität auf 500 Gr.	190 Gr. (38 pCt.)	170 Gr. (34 pCt.)	120 Gr. (24 pCt.)			
2. - - 1000 -	860 - (86 -)	850 - (85 -)	285 - (28 -)			
3. - - 1000 -	870 - (87 -)	825 - (82 -)	295 - (29 -)			

Ich habe vom ersten und zweiten Theile des ersten Alkohols die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung gemacht:

	Gefunden.		Theorie: $C_4H_{10}O$.
	1. Theil.	2. Theil.	
Kohlenstoff	62.50	63.21	64.81
Wasserstoff	13.28	13.37	13.51

Ich habe zuletzt auch eine Dampfdichtebestimmung vom ersten und zweiten Theil des zweiten Alkohols gemacht, und hier sind die Resultate:

	Gefunden.		Theorie $C_4H_{10}O$.
	1. Theil.	2. Theil.	
	35.23	36.01	37.

Hierdurch ist klar, dass der käufliche Alkohol, besonders der erste, welcher für Bereitung meines Aldehyds gedient hat, von absoluter Reinheit weit entfernt ist.

Um zu beweisen, ob der Isobutylalkohol in Berührung mit der oxydirenden Mischung in Aceton sich verändert, war zuerst nöthig, ganz reinen Alkohol zu haben. Ich versuchte verschiedene Arten der Reinigung. Die folgende gab gute Resultate: Der Isobutylalkohol wird

¹⁾ Diese Berichte V, 1062.

zuerst durch Aetzkali gesättigt und durch Kohlenbisulfid in Kaliumxanthogenat verwandelt. Dieses Salz wird drei Mal aus Aethylalkohol umkrystallisirt und durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und destillirt. Die Flüssigkeit ward dann durch fractionirte Destillation vom grössten Theil des Schwefelkohlenstoffs getrennt.

Die Kaliumbestimmung des Salzes aus zwei verschiedenen Darstellungen gab mir folgende Resultate:

Sals.	2. Krystallisation.	3. Krystallisation.
Erste Darstellung	21.01	20.99
Zweite Darstellung	{ 21.15 21.16	20.95.

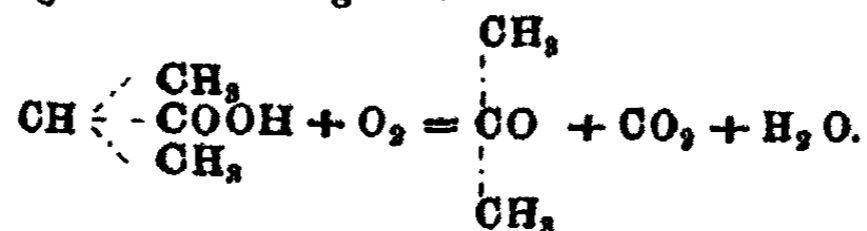
Die Ziffern stimmen fast mit der Theorie 20.828 überein.

Nun wird der auf diese Weise erhaltene Alkohol mit der oxydirenden Mischung in einer Retorte destillirt und das Destillat mit Natriumbisulfid behandelt, dann verschiedene Mal mit Aether gewaschen. Die Krystalle wurden durch Natriumcarbonat zersetzt, das Destillat getrocknet und sogleich analysirt. Hier ist die Dampfdichtebestimmung:

Gefunden.	Theorie. C ₄ H ₈ O.
35.99	36.

Die getrocknete Flüssigkeit ward mit Chlor, nachher mit Wasser und einer concentrirten Lösung von Aetzkali behandelt, wodurch keine Carminrothfärbung hervorgebracht wurde.¹⁾

Es scheint mir hierdurch bewiesen, dass der Isobutylalkohol unter den gewöhnlichen Bedingungen, unter denen er in Aldehyd verändert wird, keine Spur von Aceton giebt. Es entsteht vielmehr neben Isobutylaldehyd nur eine gewisse Menge Isobuttersäure. Ich sage, unter den gewöhnlichen Bedingungen, weil, wie Popoff bewiesen hat²⁾, wenn überschüssige Isobuttersäure mit einer wässerigen Lösung von Chromsäure in zugeschmolzener Röhre bei 140—150° während 18—20 Stunden erhitzt wird, sich eine gewisse Menge Aceton nach der folgenden Gleichung bildet:



Schliesslich scheint es mir völlig bewiesen.

1) Dass der in der Kahlbaum'schen Fabrik gekaufte Isobutylaldehyd eine Mischung von diesem Körper mit grossen Mengen Aceton war, und der Isobutylalkohol eine Mischung von diesem

¹⁾ Diese Reaction dient, um Spuren Aceton zu entdecken.

²⁾ Zeitschrift f. Chemie. 1. Heft. 1871. S. 4.

Körper mit verschiedenen fremden Substanzen, sehr wahrscheinlich mit grossen Mengen Isopropylalkohol.

2) Dass wir noch kein industrielles Verfahren kennen, um ganz reinen Isobutylalkohol und folglich reinen Isobutylaldehyd darzustellen, obgleich das von mir oben angegebene Verfahren sehr gut zur Reinigung des käuflichen Alkohols dienen kann.

3) Dass Isobutylalkohol nicht unter den gewöhnlichen Bedingungen der Aldehydbereitung in Aceton übergeführt wird, so dass die grosse Menge des im käuflichen Isobutylaldehyd gefundenen Acetons, sehr wahrscheinlich aus Isopropylaldehyd herrührte.

Ich weiss nicht, ob Hr. Dr. Krämer meine Ansicht theilt. In dem Falle, dass er eine andere Meinung hat, würde ich ihn ersuchen, eine neue Reihe von Versuchen mit mir gemeinsam anzustellen. — Das Resultat sei, wie es wolle, es bleibt die Thatsache bestehen, dass er, wenn er nicht zu sicher über die Reinheit seines Produktes gewesen wäre, dasselbe einer genauen Controlle unterworfen hätte, den grossen Fehler, Aceton für Isobutylaldehyd zu verkaufen, nicht gemacht haben würde, und dass ich, wenn ich nicht zu viel Zutrauen in die Produkte der Kahlbaum'schen Fabrik gehabt, nicht mit Fractionirungen und Siedepunktbestimmungen zufrieden gewesen sein, sondern die Produkte der Fractionirung analysirt haben würde. Ich würde damit die Arbeit eines Jahres vermieden haben und nicht in den Irrthum gefallen sein: Acetonderivate für Isobutyl-derivate anzusehen. Jedoch dienen drei Thatsachen zu meiner Entschuldigung: erstens sieden das Isobutylaldehyd und das Aceton fast bei derselben Temperatur und zweitens geben beide Körper mit Silbernitrat und Natriumbisulfit genau dieselbe Reaction. Drittens brachte die Thatsache der von mir im vorigen December entdeckten Polymerisation die tiefe Ueberzeugung in mir hervor, dass der betreffende Körper nicht Aceton sondern Isobutylaldehyd sei. Trotzdem waren mir die verschiedenen Arbeiten von Glutz, Fischer, Bischoff und Henry über Aceton bekannt, und die fruchtlosen Versuche zur Oxydation der Chlorverbindung mussten mich schliesslich zur entgegengesetzten Ansicht leiten. Das sind die Gründe, welche meinen Irrthum erklären. Wie sich die Irrthümer der Fabrik erklären lassen, ist mir unbekannt. Jedenfalls beweisen diese Erfahrungen auf's Neue, dass man bei einer chemischen Unternehmung die Reinheit der anzuwendenden Materialien auf das Genaueste controlliren muss, um auf dem zu bearbeitenden Terrain sicher zu sein.

250. A. Oppenheim: Ueber das Citronenöl.

(Mittheilung aus dem Berliner Univ. Laboratorium OLXX.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser).

Um die Natur und Stellung der Seitenketten verschiedener Cymolwasserstoffe (Terpene) zu erforschen, habe ich schon vor längerer Zeit die aus Terpen und aus Citronenöl gewonnenen Cymole mit Chromsäure oxydirt und als Resultat mitgetheilt¹⁾, dass beide Terephtalsäure und Essigsäure liefern. Die Bündigkeit des Schlusses, dass in der daraus abgeleiteten Parastellung 1:4 Methyl und Isopropyl vorhanden sind, erlitt jedoch dadurch eine Abschwächung, dass, wie ich zeigte, ein grosser Theil der Cymole vollständig oxydirt ward, so dass es fraglich erschien, ob die Essigsäure aus Isopropyl gebildet worden oder einer durch Oxydation aufgelösten aromatischen Gruppe ihre Entstehung verdankte. In dem letzteren Falle konnten diese Cymole auch normales Propyl und Methyl oder 2. Aethylgruppen in der 1:4 Stellung enthalten.

Der Weg um über die zweite Möglichkeit zu einer Entscheidung zu gelangen, war durch die für diese Fragen classischen Arbeiten Fittig's vorgezeichnet. Man musste durch verdünnte Salpetersäure einbasische aromatische Säuren darstellen: und, je nachdem Aethyl oder Methyl-Propyl (resp. Isopropyl) in den Cymolen enthalten war, Para-äthylbenzoesäure oder Paratoluylsäure erhalten.

Theilweise durch andere Arbeiten, theilweise durch den noch un-erfüllten Wunsch gleichzeitig andere reine Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ in den Kreis der Untersuchung ziehen zu können, theilweise durch eine gleich zu erwähnende Schwierigkeit bin ich von der Veröffentlichung der Resultate bisher abgehalten worden.

Mittlerweile hat Kekulé (d. Ber. VI, S. 438) die von ihm beschriebene Bildungsweise des Cymols aus Terpen durch Oxydationen geprüft und nachgewiesen, dass Terpenecymol Paratoluylsäure liefert. Dasselbe Resultat habe auch ich erhalten. Ich fand es dabei nothwendig, genau nach Fittig's Angaben vorzugehen, eine zu starke Salpetersäure sorgfältig zu vermeiden — die käufliche Säure vom spec. Gew. 1.35 mit drei Theilen Wasser zu verdünnen — und nach 12stündiger Erwärmung nach Zusatz von Wasser zu destilliren.

Auch bei Anwendung dieser Vorsichtsmaassregeln bildeten sich grosse Mengen von Terephtalsäure, die im Destillationsgefäss zurückblieben, und nur eine kleine Menge Paratoluylsäure, die überging, und durch den charakteristischen Schmelzpunkt erkannt wurde.

Ebenso verfuhr ich nun mit Cymol aus Citronenöl. Das letztere

¹⁾ Diese Ber. V, 628.

selbst lieferte bei der Oxydation (in 2 Versuchen) keinerlei feste Säure. Auch das Citrencymol lieferte grosse Mengen Terephtalsäure.

Das Destillat ward mit kohlensaurem Natron neutralisirt und eingedampft, die gelblich gefärbte aromatische Säure durch Salzsäure ausgeschieden und mehrere Stunden lang mit Zinn und Salzsäure erhitzt, um sie von Nitrokörpern zu befreien.

Abfiltrirt, gewaschen und getrocknet stellte sie nun ein weisses Pulver dar, dessen Schmelzpunkt 178° genau dem der Paratoluylsäure entsprach.

Weder Terpercymol noch Citrencymol enthalten also Aethyl, beide enthalten in der Parastellung Methyl und ein Propyl: von dem die Bildung der Essigsäure für beide wenigstens wahrscheinlich erscheinen lässt, dass es Isopropyl sei.

Hiernach würden das amerikanische Terpentinöl und das Citronenöl beide Hydro-methyl-isopropyl-benzole der Parareihe sein, deren Unterschiede füglich nur in der Stellung der doppelten Bindungen P - α en können.

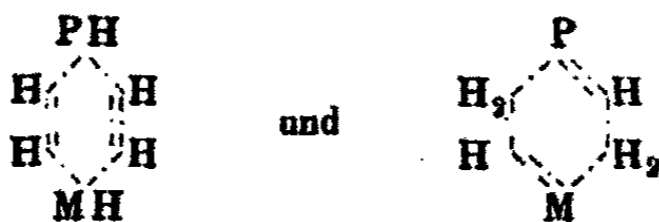
Bedenken wir aber, dass in der grossen Anzahl bekannter Kohlenwasserstoffe von der Formel $C_{10}H_{16}$ kaum zwei sich finden, welche ihrem botanischen Ursprung, und ihren physicalischen und chemischen Eigenschaften nach verschiedener sind, als diese beiden Oele. Das Terpentinöl siedet bei 161° ; das Citronenöl bei 173° . Jenes bildet mit Salzsäuregas nur $C_{10}H_{17}Cl$, dieses $C_{10}H_{18}Cl_2$. Wenn zwei isomere $C_{10}H_{16}$ von so verschiedenen Eigenschaften ihrer Constitution nach so ähnlich sind, beide durch Oxydation identische Säuren liefern, so ist es wohl kein gewagter Schluss anzunehmen, dass eine grössere Anzahl denselben ähnlicher Isomere ebenfalls dieselben Säuren liefern werden. Dem amerikanischen Terpentinöl (aus *Pinus australis*) sind viele Kohlenwasserstoffe anderer Nadelhölzer, dem Citronenöl sind Orangeöl, Bergamotöl, Neroliöl durch Vorkommen und Eigenschaften nahe verwandt. Es ist daher eine naheliegende Vermuthung, dass diese Oele von einander nicht grössere Abweichungen zeigen, als sie zwischen dem amerikanischen Terpentinöl und dem Citronenöl existiren.

Die von mir ausgesprochene Annahme¹⁾ dass die Terpene $C_{10}H_{16}$ Hydrocymole seien, lässt in der That mindestens sechs isomere $C_{10}H_{16}$ der Parareihe, also solche voraussehen die Terephtalsäure und Paratoluylsäure liefern können, nämlich, wenn P sowohl Isopropyl wie normales Propyl und M Methyl bezeichnet, je zwei von den folgenden Formeln:



¹⁾ Diese Ber. V, 94 ff.

Nehmen wir auch die Bindung gegenüberliegender Kohlenstoffe des Benzolringes als möglich an, so wird diese Anzahl noch sehr wesentlich vermehrt. Nach der Ansicht, welche Kekulé auf S. 439 dieses Jahrganges in den Berichten ausgesprochen hat, und welcher die Annahme zu Grunde liegt, dass immer das mit einem Kohlenstoff verbundene Brom- oder Jodatome nur dem benachbarten Kohlenstoff Wasserstoff entzieht, sind jedoch nur vier Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}$ möglich, die Terephtalsäure und Paratolylsäure liefern, nämlich je 2 von den Formeln:



Nur durch die Untersuchung vieler Terpene wird entschieden werden können, ob diese Annahme die richtige ist: ob nicht vielmehr die Zweifel thatsächlich gerechtfertigt sind, welche die weiter oben angestellten Betrachtungen an dieser Ansicht rege machen. Die Nothwendigkeit, diese Untersuchungen fortzusetzen, wird also um so zwingender, als sich diese theoretisch wichtige Frage daran knüpft. Leider sind im Handel nicht viele isomere Terpene zu finden, welche die Möglichkeit einer Verfälschung ganz ausschliessen, und viele botanisch von den obigen abweichenden Pflanzenarten liefern neben Kohlenwasserstoffen gleichzeitig sauerstoffhaltige Oele, welche im Kleinen schwierig davon zu trennen sind. Die vorliegende Untersuchung kann daher nur langsam fortschreiten.

Zunächst habe ich das Borneen, von dem mir eine kleine Menge zu Gebote steht, und das Tereben zu untersuchen begonnen.

Zur Umwandlung der Terpene in Cymole habe ich die letztthin von Kekulé (a. a. O.) vorgeschlagene Methode der Einwirkung von Jod eingeschlagen und aus 50 Grm. Citronenöl mittelst 100 Grm. Jod 20 Grm. Cymol erhalten. Diese Ausbeute ist etwas grösser als die mittelst Brom und Anilin, welche ich angegeben habe, jedoch kaum weniger zeitraubend, da der Kohlenwasserstoff 12 Stunden lang mit Jod erhitzt werden musste, um die Einwirkung zu vollenden.

251. Ferd. Tiemann: Zur Beurtheilung der Methoden zur
Wasseranalyse.

Fortsetzung.

(Aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CLXXI.)

(Eingegangen am 17. Juli).

Bestimmungen der Schwefelsäure.

I. Gewichtsanalytische Methode. Der Gehalt eines natürlichen Wassers an Schwefelsäure ist sicher und durchaus nicht schwierig auf gewichtsanalytischem Wege, durch Fällen der Schwefelsäure mittelst Bariumchlorids und Wägen des ausgefällten Bariumsulfats zu ermitteln.

Die Resultate dieses Verfahrens, welches lange Zeit den Ruf der genauesten gewichtsanalytischen Methode genoss, werden, wie sich später gezeigt hat, leicht ungenau, wenn die Fällung der Schwefelsäure in einer zu concentrirten Lösung vorgenommen wird, und wenn man dazu eine zu starke Bariumchloridlösung verwendet. Auch die Anwesenheit von grösseren Mengen fremder Substanzen, namentlich von Alkalien, Nitraten etc., wirkt störend, weil Theile derselben in den gebildeten Niederschlag übergehen.

Finkener¹⁾, welcher dieses Verhalten näher untersucht hat, gelangt dadurch zu dem Ausspruche:

Der Niederschlag, welcher durch Bariumsalze in einer Lösung hervorgebracht wird, die freie Schwefelsäure oder Salze derselben enthält, ist nie ganz reines Bariumsulfat.

Die Verhältnisse gestalten sich trotzdem für die Ausführung dieser Bestimmung bei einem natürlichen Wasser besonders günstig, weil dieses von vornherein eine sehr verdünnte Sulfatlösung ist oder bei gar zu grosser Verdünnung doch leicht durch geeignetes Eindampfen auf die erforderliche Concentration gebracht werden kann, und weil die ausser der Schwefelsäure noch vorkommenden, möglicherweise störend wirkenden Verbindungen, selbst in den ungünstigsten Fällen, nur in solcher Menge vorhanden sind, dass ein Mitniederschlagen irgendwie erheblicher Quantitäten derselben bei der Fällung der Schwefelsäure durchaus nicht zu befürchten ist.

Verfährt man genau nach der einmal als zweckmässig erkannten Vorschrift²⁾, fällt man also die Schwefelsäure aus dem schwach mit Salzsäure angesäuerten siedenden Wasser mittelst einer sehr verdünnten heissen Bariumchloridlösung, indem man dabei die Vorsicht gebraucht, von dem Fällungsmittel zuerst wenig, später einen nicht zu starken Ueberschuss hinzuzusetzen; lässt man endlich dem gefäll-

¹⁾ Rose, *Analyt. Chemis.* Sechste Auflage, Bd. II, 455.

²⁾ Rose, *Analyt. Chemis.* Sechste Auflage, Bd. II, 456.

ten Bariumsulfat Zeit, sich vollständig abzusetzen, so wird dadurch, bei dem späteren Filtriren, jedes Durchgehen von Theilchen des feinen Niederschlags durch die Poren des Filters verhindert, das Auswaschen ist leicht und in kurzer Zeit ausführbar, und die Resultate dieser Bestimmung dürfen als fast absolut richtige bezeichnet werden.

Sind in 100.000 Theilen Wasser nur 4 Theile Schwefelsäure (SO_3) enthalten, so ist die Bestimmung, bei Anwendung von 300 C.C. dieses Wassers für den Versuch, ohne jedes vorbereitende Eindampfen noch ausführbar; die in diesem Falle vorhandenen 0,012 Gr. Schwefelsäure werden ohne Schwierigkeit aus der oben angegebenen Flüssigkeitsmenge vollständig ausgefällt und die ihnen entsprechenden 0,0349 Gr. Bariumsulfat sind mit Sicherheit zu wägen.

Der Zeitverlust, welcher durch die Wägungen und das nothwendige Absetzenlassen des gebildeten Niederschlags veranlasst wird, ist, obchon er nur wenige Stunden beträgt, der einzige stichhaltige Vorwurf, welchen man dieser Methode machen kann; um diesen zu vermeiden, also nur um Zeit zu gewinnen, sind von Weldenstein ¹⁾ und von Boutron ²⁾ und Boudet die folgenden Methoden in Vorschlag gebracht und seitdem auch häufig angewandt worden.

II. Die Methode von Wildenstein. Nach dieser Methode wird die vorhandene Schwefelsäure durch eine im Ueberschuss hinzugesetzte Bariumchloridlösung von bestimmtem Gehalt ausgefällt und der Ueberschuss an Barium durch eine mit der Bariumchloridlösung titrire neutrale Kaliumchromatlösung abgeschieden. Die Endreaction erkennt man an der eintretenden Gelbfärbung der über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit und Rückwärtsentfärbung der letzteren durch einige Tropfen der Bariumchloridlösung.

Da grössere Mengen von Calciumcarbonat störend einwirken, so ist es nothwendig, das Wasser bei dem Beginne des Versuches anzusäuern und später, vor dem Zusatz des Kaliumchromats, wieder genau zu neutralisiren; das Resultat des Versuches wird ein ungenaues, wenn man diese Bedingungen nicht streng inne hält.

Diese Schwierigkeiten werden beseitigt, wenn man an Stelle des ursprünglichen das ausgekochte Wasser, welches durch destillirtes Wasser auf sein vorheriges Volum gebracht worden ist, zu dem Versuche verwendet.

Ein Einwand lässt sich jedoch gegen die Anwendung des ausgekochten Wassers erheben, nämlich der, dass möglicherweise erhebliche Mengen von Gyps gleichzeitig mit dem durch Kochen gefällten

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie I, 323.

²⁾ Trommsdorf, Zeitschrift f. analyt. Chemie VIII, 340.

Calciumcarbonat abgeschieden werden, dass also nicht unter allen Umständen die Gesamtmenge der in dem ursprünglichen Wasser vorhandenen Schwefelsäure sich in dem ausgekochten Wasser wieder findet.

Meine dahin zielenden Versuche bestätigen diese Voraussetzung durchaus nicht; ich habe in dem durch längeres Sieden entstandenen, gut ausgewaschenen Niederschlage, wenn das bei dem Kochen verdampfte Wasser stets annähernd durch destillirtes Wasser ersetzt wurde, in den meisten Fällen überhaupt keine Schwefelsäure nachweisen können; nur einige Male wurden darin kaum erkennbare Spuren, nie aber bestimmbare Mengen dieser Säure aufgefunden.

Ferner habe ich wiederholt Schwefelsäurebestimmungen in dem ursprünglichen und dem ausgekochten Wasser nebeneinander ausgeführt, es ergaben sich dabei stets vollständig übereinstimmende Zahlen; der Verwendung des ausgekochten Wassers für den angeführten Zweck steht daher nichts im Wege.

Bei der Wildenstein'schen Methode ist ferner das Auffinden der Endreaction, die Färbung und Entfärbung einer Flüssigkeit, in welcher sich zugleich ein gefärbter Niederschlag befindet, mühselig und zeitraubend; dieser Mangel lässt sich unschwer durch die folgende Abänderung dieses Verfahrens beseitigen.

Man erhitzt 100 CC. des ausgekochten, wie oben gezeigt, auf sein ursprüngliches Volum gebrachten Wassers in einem Kochfläschchen, welches bei 150 CC. eine Marke trägt, zum Sieden und fügt 10 CC., bei stark schwefelsäurehaltigem Wasser 15—20 CC., einer Bariumchloridlösung hinzu, welche im Liter $\frac{1}{10}$ Äquivalent dieses Salzes enthält. Man kocht einige Minuten und lässt darauf von einer gleichwertigen Lösung von neutralem Kaliumchromat eine solche Menge hinzuffliessen, dass die über dem, sich für diesen Zweck genügend schnell absetzenden Niederschlage stehende Flüssigkeit schwach aber deutlich gelb gefärbt erscheint. Nach dem Erkalten, welches durch Einstellen des Kochfläschchens in kaltes Wasser beschleunigt werden kann, füllt man mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt durch ein ungenässtes Filter.

100 CC. des Filtrats werden in einen engen Cylinder von farblosem Glase gebracht, in welchem diese Flüssigkeitsmasse eine 15 bis 20 C^m hohe Schicht einnimmt. Darauf versetzt man 100 CC. destillirtes Wasser in einem gleichen Cylinder mit so viel der obigen Kaliumchromatlösung, dass die Flüssigkeitsschichten in beiden Cylindern genau denselben Farbenton zeigen.

Es lassen sich die Farbentöne, welche durch 0.1—0.6 CC. der $\frac{1}{10}$ Kaliumchromatlösung in 100 CC. Wasser hervorgebracht werden, genau unterscheiden.

Die auf diese Weise bestimmte Menge überschüssig hinzugesetzter

Kaliumchromatlösung, mit $\frac{1}{2}$ multiplicirt, wird von der, zu dem zu prüfenden Wasser gesetzten Menge dieser Lösung abgezogen; aus der Differenz zwischen den noch übrig bleibenden CC. der Kaliumchromat- und den gebrauchten CC. der Bariumchloridlösung berechnet sich dann leicht der Gehalt des Wassers an Schwefelsäure.

Auch Alexander Müller ¹⁾ hat eine ähnliche Modification des Wildenstein'schen Verfahrens in Vorschlag gebracht.

III. Die Methode von Boutron und Boudet. Bei diesem Verfahren fällt man die Schwefelsäure aus dem gekochten Wasser von bekannter bleibender Härte durch überschüssige Bariumchloridlösung, deren Titer auf Seiflösung gestellt ist, filtrirt nach dem Absetzen von dem entstandenen Niederschlage und bestimmt die im Filtrat noch vorhandenen Härtegrade durch Seiflösung.

Addirt man zu den bleibenden Härtegraden des Wassers die Härtegrade, welche der hinzugesetzten Bariumchloridlösung entsprechen, und zieht man davon die in dem obigen Filtrat wiedergefundenen Härtegrade ab, so erhält man in der Differenz einen Werth, aus welchem sich der Gehalt des Wassers an Schwefelsäure leicht berechnen lässt.

Von verschiedener Seite ist in Vorschlag gebracht worden, die Bariumchloridlösung durch eine Lösung des bequemer abzuwägenden Bariumnitrats zu ersetzen; nach dem oben erörterten Verhalten der Nitrate gegen sich abscheidendes Bariumsulfat ist dies unszulässig.

Auf Grund meiner früher mitgetheilten Erfahrungen ²⁾ ziehe ich auch bei dieser Methode die Anwendung einer verdünnten oder einer concentrirten Seiflösung vor; man verfährt daher zweckmässig wie folgt:

100 CC. des ausgekochten Wassers werden in einem Kochfläschchen, das bei 150 CC. eine Marke trägt, zum Sieden erhitzt und mit einer Bariumchloridlösung, von welcher jeder CC. einem deutschen Härtegrade entspricht, in geringem Ueberschuss versetzt. Nach dem Absetzenlassen des Niederschlags und dem Erkalten der Flüssigkeit füllt man mit destillirtem Wasser bis zur Marke auf, filtrirt durch ein ungenässtes Filter und bestimmt in 100 CC. des Filtrats die noch vorhandenen Härtegrade.

Bei der Bestimmung der Schwefelsäure nach den drei verschiedenen Methoden haben sich bei einigen natürlichen Wassern die folgenden Werthe ergeben, welche, wenn man die Resultate der Gewichtsanalyse als absolut richtige annimmt, den nebenstehenden Procenten der wirklich vorhandenen Schwefelsäure entsprechen:

¹⁾ Diese Berichte III, 881.

²⁾ Diese Berichte VI, 278.

Theile Schwefelsäure (SO₂) in 100.000 Theilen Wasser.

	D. Gewichtsanalyse.	= pCt. N. Wilden-	= pCt. N. B. u. B.	= pCt.		
		stein.				
Wasser No. I.	43.10	100.0	43.60	101.1	42.69	99.0
„ III.	26.20	100.0	26.00	99.2	25.71	98.1
„ IX.	8.40	100.0	7.80	92.9	6.86	81.7
„ VIII.	5.85	100.0	5.80	99.1	3.93	67.2
„ IV.	8.20	100.0	3.00	36.8	0.95	29.7

Um einen sicheren Vergleich zu ermöglichen, habe ich bei den beiden zuletzt angeführten Methoden stets 100 CC. Wasser zu einem Versuche verwandt; die gewichtsanalytischen Bestimmungen, bei denen es besonders auf absolute Richtigkeit ankam, sind dagegen stets mit einer grösseren Menge Wasser (bis zu 800 CC.) ausgeführt worden.

Die Resultate des gewichtsanalytischen und des Wildenstein'schen Verfahrens zeigen eine genügende Uebereinstimmung; auch durch die Methode von Boutron und Boudet findet man nahezu dieselben Zahlen, so lange der Schwefelsäuregehalt eines Wassers nicht zu gering ist und nach meinen bisherigen Erfahrungen mindestens 8 bis 10 Theile Schwefelsäure in 100.000 Theilen Wasser beträgt; bei der Bestimmung kleinerer Mengen erhält man stets mehr oder weniger zu niedrige Resultate. Der Grund hiervon ist vornehmlich der, dass sehr kleine Quantitäten Schwefelsäure nur dann vollständig durch Bariumchlorid aus der Lösung abgeschieden werden, wenn man den entstehenden Niederschlag längere Zeit lässt, sich abzusetzen und wenn man einen grösseren Ueberschuss des Fällungsmittels anwendet, was in diesem Falle durch zu starke Erhöhung der Härte nach einer anderen Richtung hin zu Unzuträglichkeiten führen würde. Bei der Wildenstein'schen Methode befördert das mitgefällte Bariumchromat die schnelle und vollständige Abscheidung selbst sehr geringer Mengen von Bariumsulfat. Es sind daher nach Wildenstein noch 2 bis 3 Theile Schwefelsäure (wasserfrei gedacht) in 100.000 Theilen Wasser zu bestimmen; will man aber so geringhaltige Wasser mit Hilfe des Verfahrens von Boutron und Boudet untersuchen, so empfiehlt es sich, dieselben zuvor auf die Hälfte oder ein Drittel ihres ursprünglichen Volumens einzudampfen; dabei muss natürlich die bleibende Härte des concentrirten Wassers von Neuem durch den Versuch ermittelt werden.

Die in dem, einem verunreinigten Untergrunde entstammenden Wasser vorkommenden Verbindungen, speciell die Sulfate, Chloride und Nitrate, und ihre Berechnung aus den durch die Analyse festgestellten Zahlen.

Im Anschluss an die vorstehende Notiz über Schwefelsäurebestimmungen sei es mir gestattet, der Gesellschaft einige Beobachtungen mitzutheilen, welche ich bei dem Zusammenstellen der durch die Analyse festgestellten Zahlen wiederholt und bei verschiedenen Wassern gemacht habe. Die bleibende Härte des Wassers, der Gehalt desselben an Schwefelsäure, Chlor, Salpetersäure, Alkalien und Ammoniak kommen hierbei besonders in Frage.

Ich werde versuchen, meine Beobachtungen und die sich daraus ergebenden Schlussfolgerungen an den, bei der genauen Analyse von vier Wassern gewonnenen Resultaten zu erläutern:

Man pflegt die durch die Wasseranalyse ermittelten Werthe in der Weise zusammenzustellen, dass man das gefundene Chlor an Alkalien bindet, den Rest der letzteren als Sulfate berechnet und die übrigbleibende Schwefelsäure als Calcium- oder Magnesiumsulfat in Rechnung bringt. Die Salpetersäure nimmt man an Ammoniak, die darüber restirende an Kalk oder Magnesia gebunden an.

Diese Zusammenstellung trifft in allen ihren Theilen bei der Mehrzahl der Wasser, welche dem Untergrunde namentlich stark bevölkter Orte entstammen, durchaus nicht zu.

Wenn die Voraussetzungen, welche die obige Zusammenstellung rechtfertigen, der Wirklichkeit entsprechen, so muss die Gesamtmenge der fixen Basen und des Ammoniaks, welche zur Sättigung der gleichzeitig anwesenden Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure erforderlich sind, in dem ausgekochten Wasser vorhanden sein und in ganz bestimmter Beziehung zu der durch den Versuch ermittelten bleibenden Härte des Wassers stehen.

Berücksichtigt man die längst bekannte¹⁾ Thatsache, dass sich Calciumbicarbonat durch Kochen nicht vollständig abscheiden lässt, dass selbst nach Austreibung aller sogenannten halbgebundenen Kohlensäure noch 3.5 Theile Calciumcarbonat in 100000 Theilen Wasser gelöst bleiben, welche somit 2 deutsche Grade von der bleibenden Härte jedes ursprünglich Calciumbicarbonat enthaltenden Wassers ausmachen sollten, so muss sich, immer unter der Annahme, dass die ebenbezeichnete Gruppierung der einzelnen Bestandtheile die richtige sei, die bleibende Härte eines Wassers leicht berechnen lassen, wenn der Gehalt desselben an Alkalien, Ammoniak, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure bekannt ist.

¹⁾ A. W. Hofmann, Journ. of the chem. soc. 1853 IV. XVI, 361. Birnbaum, die Brunnenwasser der Stadt Karlsruhe S. 8.
Berichte d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. VI.

Diese Rechnung ist bei den folgenden vier Beispielen ausgeführt worden und sind die berechneten und direct gefundenen Werthe zum Vergleich nebeneinandergestellt. Bei Wasser No. I hat man die durch Seiflösung bestimmte bleibende Härte durch die Kalk- und Magnesia-bestimmung in dem ausgekochten Wasser controlirt und richtig befunden; die bleibende Härte der übrigen drei Wasser ist wiederholt und übereinstimmend mit Hilfe derselben Seiflösung ermittelt worden.

Bleibende Härte
= Theile Kalk in 100.000 Theilen Wasser.

	Berechnet.	Gefunden.
Wasser No. I	28.70	21.52
- - II	2.00	1.90
- - III	20.23	15.00
- - IV	3.62	3.20

Nur bei Wasser No. II und IV, von denen No. II weder Schwefelsäure noch Salpetersäure, No. IV nur sehr geringe Mengen Schwefelsäure enthält, ergibt sich zwischen beiden Werthen eine genügende Uebereinstimmung; die bei den stärker verunreinigten Wassern No. I und III durch Rechnung erhaltenen Zahlen, sind dagegen durchaus abweichende und ganz abnorme.

Dieselben zeigen unzweifelhaft, dass bei diesen Wassern die vorhandenen fixen Basen und das Ammoniak zur Sättigung der gleichzeitig anwesenden Säuren nicht ausreichen, und da sowohl die ursprünglichen, wie die ausgekochten Wasser vollständig neutral reagiren, so gelangt man ungeswungen zu der Annahme, dass der durch die Analyse festgestellte Ueberschuss von Säuren an organische Basen gebunden sein muss.

Welche Säure aber mit letzteren in Verbindung vorhanden ist, lässt sich mit Bestimmtheit nicht entscheiden; man kann in Bezug hierauf nur mehr oder weniger begründete Vermuthungen hegen.

Die Ansicht, welche ich mir aus den angestellten Versuchen und gemachten Beobachtungen gebildet habe, ist die folgende:

Die in den, einem verunreinigten Untergrunde entstammenden Wassern vorhandene Salpetersäure ist, wie nach einer anderen Richtung hin ein Theil der darin vorkommenden Kohlensäure, das Endprodukt eines oxydirend wirkenden Verwesungsprocesses stickstoffhaltiger organischer Substanzen. Dieser repräsentirt jedoch erst die zweite Phase von Umwandlungen, welche letztere erleiden, sie sind vorher bereits durch einen vorzugsweise reducirend wirkenden Fäulniss-process chemisch verändert worden.

Als Endprodukt dieses ersten Umwandlungsprocesses tritt Ammoniak auf; es bleibt jedoch die Möglichkeit durchaus nicht ausgeschlossen, sondern es ist vielmehr wahrscheinlich, dass zwischen Ammoniak

und den ursprünglichen, stickstoffhaltigen, organischen Stoffen eine Reihe von Uebergangsprodukten bestehen, welche als mehr oder weniger hochconstituirte, substituirt Ammoniake aufzufassen sind und mit mehr oder weniger basischen Eigenschaften begabt sein werden.

Da nach eigenen und den mir vorliegenden Analysen die in derartigen Wassern beobachteten Mengen Ammoniak zu keiner Zeit in einem Verhältniss zu der darin (gleichzeitig oder später) aufgefundenen Salpetersäure stehen, so ist die Annahme einer directen Bildung der Salpetersäure aus den soeben erwähnten Uebergangsprodukten gerechtfertigt. Da diese Körper basische Eigenschaften haben werden, so kann es nicht auffallen, wenn sie bei einem raschen Auslaugeprocess, wie er im Boden vor sich geht, in Verbindung mit Salpetersäure bleiben und so in die Brunnenwasser gelangen.

Es ist durchaus kein Grund vorhanden, weshalb in dem Brunnenwasser, das doch stets nur eine verdünnte Lösung der verschiedenen Stoffe ist, sofort und selbst durch Kochen eine Umsetzung zwischen den Ammonium- und substituirt Ammoniumnitraten auf der einen und den gleichzeitig gelösten Erdalkalibicarbonaten auf der anderen Seite eintreten soll.

Das Vorhandensein starker Basen oder basischer Carbonate wirkt bei der Salpeterbildung vielleicht nur dadurch fördernd, dass diese Substanzen bei längerer Berührung die organischen Basen aus ihrer Verbindung mit Salpetersäure frei machen, sie so immer von Neuem der oxydirenden Wirkung der Luft preisgeben und dadurch die weitere, partielle Oxydation derselben zu Salpetersäure veranlassen.

Es kann gegen die Annahme des Vorhandenseins derartiger organischer Basen im Brunnenwasser der Einwand erhoben werden, dass dieselben bei den jetzt üblichen Methoden zur Bestimmung des Ammoniaks (Nessler's Probe) als Ammoniak gefunden werden müssen.

Dahin zielende Versuche haben jedoch ergeben, dass nur Ammoniak mit Nessler's Reagens die charakteristische rothe Farbenreaction giebt. Ausser Ammoniak werden allerdings auch die mono- und trisubstituirt Ammoniake der Fettreihe durch alkalisches Quecksilber-Kalium-Jodid gefällt, beide jedoch mit viel hellerer, letztere mit fast weisser Farbe, die disubstituirt und sehr hoch constituirten Ammoniake der Fettreihe, die Amine der aromatischen Reihe, Strychnin, Morphin, Chinin, reiner Harnstoff, frische Eiweisslösung geben dagegen in verdünnten Lösungen mit Nessler's Reagens weder einen Niederschlag, noch veranlassen sie irgend eine charakteristische Farbenreaction.

Ist Salpetersäure wenigstens theilweise in Verbindung mit organischen Basen vorhanden, so erklärt sich auch die sonst auffallende Erscheinung, dass in stark salpetersäurehaltigem Brunnenwasser fast ausnahmslos auch grössere Mengen organischer Stoffe gefunden werden.

Vernachlässigt man bei der Berechnung der bleibenden Härte von Wasser No. I und III die Salpetersäure und das Ammoniak, so erhält man Zahlen, welche sich in folgender Weise mit den direct gefundenen Werthen von diesen und den bereits angeführten von Wasser No. II und IV vergleichen lassen:

Bleibende Härte		
= Theile Kalk in 100.000 Theilen Wasser.		
Wasser No.	Berechnet.	Gefunden.
I	24.01	21.52
- - II	2.00	1.90
- - III	17.33	15.00
- - IV	3.62	3.20

Die berechneten Werthe sind bei Wasser No. I und III noch unbedeutend zu hoch; aber es ist auch fraglich, ob grössere Mengen vorhandenen Gypses oder Magnesiumsulfats nicht die Löslichkeit des Calciumcarbonats beeinträchtigen, so zwar, dass dadurch eine vollständigere Abscheidung der Erdalkalibcarbonate bei längerem Kochen bewirkt werde.

Bisher hat es mir an Zeit gefehlt, diese Frage durch Versuche endgültig zu entscheiden; aus den wenigen bisher gemachten Beobachtungen und Versuchen glaube ich jedoch folgern zu dürfen, dass bereits 20—22 Theile Gyps (entsprechend 12 Theilen Kalk) in 100000 Theilen Wasser eine nahezu vollständige Abscheidung des Calciumbicarbonats beim Kochen veranlassen.

Die berechnete, bleibende Härte von Wasser No. I und III stellt sich, nach Abzug von 2 für gelöstes Calciumcarbonat früher in Rechnung gebrachten Härtegraden, im Vergleich mit der direct gefundenen Härte dieser und derjenigen der reineren Wasser No. II und IV wie folgt:

Bleibende Härte		
= Theile Kalk in 100.000 Theilen Wasser.		
Wasser No.	Berechnet.	Gefunden.
I	22.01	21.52
- - II	2.00	1.90
- - III	15.33	15.00
- - IV	3.62	3.20

Die so berechneten Zahlen stimmen, wie ersichtlich, nahezu mit den durch den Versuch gefundenen überein und zeigen nur geringe Abweichungen, wie sie sich innerhalb der Beobachtungsfehler auch bei den reinern Wassern No. II und IV ergeben.

Wenn es somit im höchsten Grade wahrscheinlich ist, dass die Salpetersäure in den verunreinigten Brunnenwassern im Allgemeinen nicht als Calcium- oder Magnesiumsalz vorkommt, so bleibt doch der

Fall nicht ausgeschlossen, dass Nitrate, ja auch Chloride der letztgenannten Metalle auf irgend eine Weise in ein solches, wie überhaupt in ein natürliches Wasser gelangen können; dieselben geben sich aber sofort durch eine entsprechende Erhöhung der bleibenden Härte zu erkennen. Durch wiederholte Versuche, bei denen ich stark verunreinigte Wasser mit sehr kleinen Mengen dieser Salze versetzte, habe ich dies unzweifelhaft nachweisen können.

Wenn man ferner annehmen darf, dass die grosse Mehrzahl der verunreinigten Wasser ihre bleibende Härte, so lange dieselbe hoch ist und 12 Härtegrade übersteigt, fast ausschliesslich gelösten Sulfaten des Calciums und Magnesiums verdankt und dass auch die niederen permanenten Härtegrade darin nur durch diese Salze und sehr geringe Mengen von Calciumcarbonat (bis 2 Th. Kalk entsprechend) veranlasst werden, so kann man doch aus der bekannten bleibenden Härte durchaus nicht die Gesamtmenge der vorhandenen Schwefelsäure erschliessen; dies erhellt z. B. aus folgenden Zahlen:

Theile Schwefelsäure (SO₃) in 100.000 Theilen Wasser.

Wasser No.	Aus der bleibenden Härte berechnet, bei IV nach Abzug von 2 Härtegraden für Calciumcarbonat.		Gefunden.
	I	II	
I	30.7	48.1	
II	21.4	26.2	
IV	1.8	3.2	

Wohl aber erlaubt die Differenz zwischen der so berechneten und wirklich gefundenen Schwefelsäuremenge in den meisten Fällen einen berechtigten Schluss auf die Menge der vorhandenen Alkalisulfate und speciell des Kaliumsulfats.

Diese Voraussetzung steht im Einklange mit der bisherigen Berechnungsweise, wonach das gefundene Chlor als Alkalichlorid, der Rest der Alkalien als Sulfate berechnet werden. Die Rechnung selbst ist nur umgekehrt, da sie bei den Erdalkalisulfaten beginnt; sie wird durch folgende Zahlen gestützt:

Theile Kaliumsulfat in 100.000 Theilen Wasser:

Wasser No.	Aus der obigen Differenz berechnet.		Aus dem nicht an Chlor gebundenen Kalium berechnet.
	I	II	
I	26.9	25.4	
II	10.4	9.4	
IV	2.1	1.9	

Ein bedeutender Unterschied zwischen der gefundenen und der aus der bleibenden Härte berechneten Schwefelsäuremenge, das heisst also ein bedeutender Gehalt an Kaliumsulfat, zeigt sich gewöhnlich nur bei stark verunreinigten Wassern; man darf daher eine grosse

derartige Differenz rückschliessend als eines der Zeichen für die Verunreinigung eines Wassers gelten lassen.

Eine frühere Annahme, wonach dem gefundenen Chlor die Gesamtmenge der vorhandenen Alkalien entsprechen soll, trifft bei reineren Wassern zu; aber schon die zuletzt angeführten Zahlen zeigen, dass sie bei den verunreinigten Brunnenwassern absolut falsch ist. Dies erhellt noch mehr aus einem Vergleich der durch die Analyse direct gefundenen Werthe, mit den aus dem vorhandenen Chlor berechneten Zahlen:

Theile in 100.000 Theilen Wasser.

Wasser No.	Gefundene Gesamtmenge der Alkalien als Natriumchlorid berechnet.	Gesamtmenge der Alkalien aus dem vorhandenen Chlor als Natriumchlorid berechnet.
I	51.1	33.9
- II	4.6	4.1
- III	15.1	8.7
- IV	6.5	5.2

Auch hier zeigen die verunreinigten Wasser No. I und III die grössten Abweichungen.

Dagegen entspricht das gefundene Chlor sehr annähernd dem durch die Analyse direct ermittelten Gehalt eines Wassers an Natriumchlorid, wie folgende Zahlen zeigen:

Theile Natriumchlorid in 100.000 Theilen Wasser.

No.	Direct gefunden.	Aus dem Chlorgehalt berechnet.
I	33.4	33.9
- II	4.4	4.1
- III	8.8	8.7
- IV	5.3	5.2

Man kann daher bei der Berechnung des Kaliumsulfats aus dem gefundenen Kalium die geringen, an Chlor zu bindenden Antheile des letzteren meist vernachlässigen.

Es darf nicht auffallen, dass ich die gemachten Beobachtungen und daraus gezogenen Schlüsse mit verhältnissmässig nur wenigen Zahlen belegt habe; sollen aber bei der Kleinheit der hier in Frage kommenden Werthe derartige Schlüsse überhaupt eine Berechtigung haben, so kann dies nur dann der Fall sein, wenn, wie bei den angeführten Beispielen, die Bestimmung jedes einzelnen in Frage kommenden Bestandtheiles wiederholt und wenn irgend möglich auf verschiedene Weise controllirt worden ist, so dass die angeführten Werthe als absolut richtige bezeichnet werden dürfen. Obgleich ich dieselben Beobachtungen auch in anderen Fällen gemacht habe, so fehlte mir doch die Zeit zur Aufstellung grösserer, eben so sicherer Versuchsreihen. Ich kann daher nicht den Anspruch erheben, die zuletzt an-

geregten Gegenstände vollständig erschöpfend behandelt zu haben, sondern möchte vielmehr im Vorstehenden nur einen Beitrag zu den auch von anderer Seite gemachten Beobachtungen geliefert und die Aufmerksamkeit der in gleicher Richtung arbeitenden Chemiker von Neuem auf die besprochenen, jedenfalls nicht ganz uninteressanten Verhältnisse gelenkt haben.

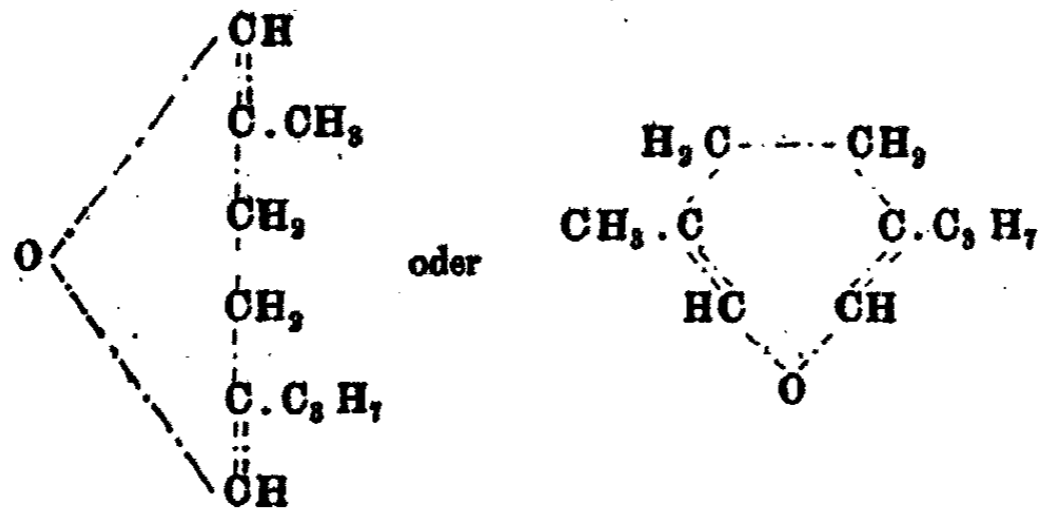
**252. Aug. Kekulé: Ueber einige Körper der Camphergruppe.
Constitution des Camphers.**

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 14. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Constitution des Camphers ist schon häufig Gegenstand der Betrachtung gewesen. Dabei hat man bis vor wenigen Jahren sich damit begnügt die Frage zu erörtern, ob der Campher die Function eines Alkohols, eines Aldehyds, eines Ketons oder eines Phenols besitze, und die meisten Chemiker haben wohl schliesslich der Meinung zugeneigt, der Campher stehe in seinem Verhalten den Ketonen mit am nächsten. In den letzten Jahren sind wiederholt auch Structurformeln für den Campher mitgetheilt worden, aber wenn man alle in Betreff der Körper der Camphergruppe dormalen bekannten Thatsachen überblickt, so wird man wohl auch jetzt der von Hlasiwetz vor einiger Zeit ausgesprochenen Meinung sein müssen ¹⁾, dass noch keine der über die fraglichen Verbindungen vorgetragenen Ansichten zu einer befriedigenden Erklärung ausreiche.

V. Meyer ²⁾ betrachtete den Campher als:

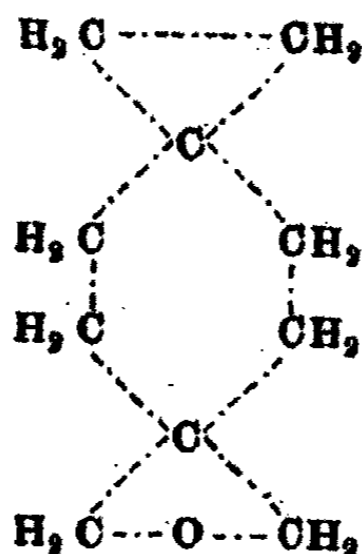


Er nahm also noch nicht die geschlossene Kohlenstoffkette des Benzols an und hob besonders hervor, dass die Bildung des Cymols sich aus dieser Formel sehr leicht erkläre.

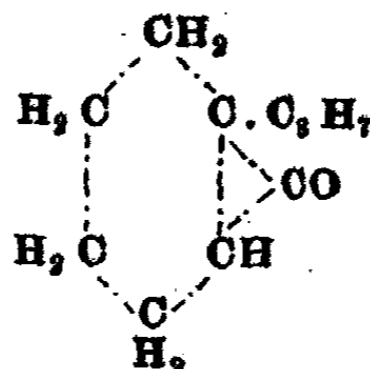
¹⁾ Diese Berichte IV, 364, Anmerk.

²⁾ Diese Berichte III, 121.

Hlasiwetz ¹⁾ legte grade der Cymolbildung weniger Werth bei; er liese sich vielmehr leiten „von der schönen Synthese eines Terpen's, die uns Bauer kennen gelehrt hat“, und er gelangte so zu folgender Campherformel:



Kachler ²⁾ seinerseits glaubt, dass alle Verhältnisse des Camphers und seiner Abkömmlinge sich durch folgende ketonähnliche Formel erklären lassen:



Wreden ³⁾ endlich hält es durch seine Studien über den aus Camphersäure entstehenden Kohlenwasserstoff C_8H_{14} für endgültig entschieden, dass die Camphersäure Tetrahydroisoxylolbicansäure sei; er kann also in dem Campher, über dessen Constitution er sich nicht ausspricht, wohl kaum Propyl oder Isopropyl annehmen, scheint sich vielmehr vier Gruppen von nur je einem Kohlenstoffatom mit einem aufgelösten Benzolkern in Bindung zu denken.

Man wird wohl zugeben müssen, dass alle diese Betrachtungen gleich von Anfang einzelnen Thatsachen allzuviel Werth beilegten, während sie andre vernachlässigten. Jede derselben genügt deshalb mehr oder weniger grade für die Thatsachen, die ihr als Grundlage dienen, aber sie lässt für die grössere Anzahl der übrigen völlig im Stich. Die Schwierigkeit der Interpretation der Körper der Camphergruppe ist inzwischen durch die in neuester Zeit bekannt gewordenen

¹⁾ Diese Berichte III, 589.

²⁾ Ann. Chem. Pharm., 164, 92.

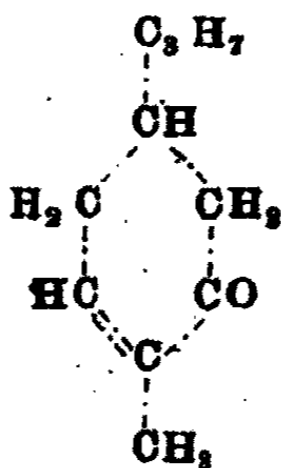
³⁾ Diese Berichte V, 1106.

Resultate eher vermehrt als vermindert worden und der einzige Weg, um endlich zu einer Aufklärung dieser Substanzen zu gelangen, scheint jetzt folgender zu sein. Man muss aus der Gesamtsumme des jetzt Bekannten sich eine Vorstellung zunächst über die Constitution des Camphers selbst und dann über die seiner Abkömmlinge herleiten, und man muss dann diese Vorstellung, ihre Consequenzen und ihre Varianten durch neue Versuche prüfen.

Durch diese Betrachtung bin ich veranlasst worden, unter Mitwirkung verschiedener Fachgenossen, den Campher selbst und einige seiner Abkömmlinge von Neuem in Arbeit zu nehmen. Ich beabsichtige die Resultate dieser Versuche bruchstückweise und in dem Maasse, in dem sie gewonnen werden, zu veröffentlichen, aber ich halte es für geboten, zunächst denjenigen Theil meiner Vorstellungen über die Körper der Camphergruppe mitzutheilen, der sich auf den Campher selbst und seine nächsten Abkömmlinge bezieht. Ich bemerke dabei ausdrücklich, dass diese Betrachtungen bereits auf alle Umwandlungs- und Zersetzungsprodukte des Camphers ausgedehnt worden sind; aber ich ziehe es vor, und man wird dies wohl gerechtfertigt finden, vorläufig grade nur denjenigen Theil meiner Vorstellungen mitzutheilen, der zu den zunächst zu besprechenden Versuchsergebnissen in directester Beziehung steht.

Bei Aufstellung einer Ansicht über die Constitution des Camphers, muss offenbar zunächst die eigenthümlich indifferente Natur dieses Körpers berücksichtigt werden; dann seine Umwandlung in das als Alkohol fungirende Borneol; weiter die bei Einwirkung von Alkalien erfolgende Bildung der einbasischen Campholsäure; und endlich die durch wahre Oxydationsmittel stattfindende Umwandlung in die zwei-basische Camphersäure. Es ist ausserdem, und zwar ebenfalls in erster Linie, darauf Werth zu legen, dass der Campher mit Leichtigkeit in Cymol übergeführt werden kann, also in einen Kohlenwasserstoff, der den Kohlenstoffkern des Benzols und an ihn angelagert Methyl und Propyl (oder Isopropyl) enthält.

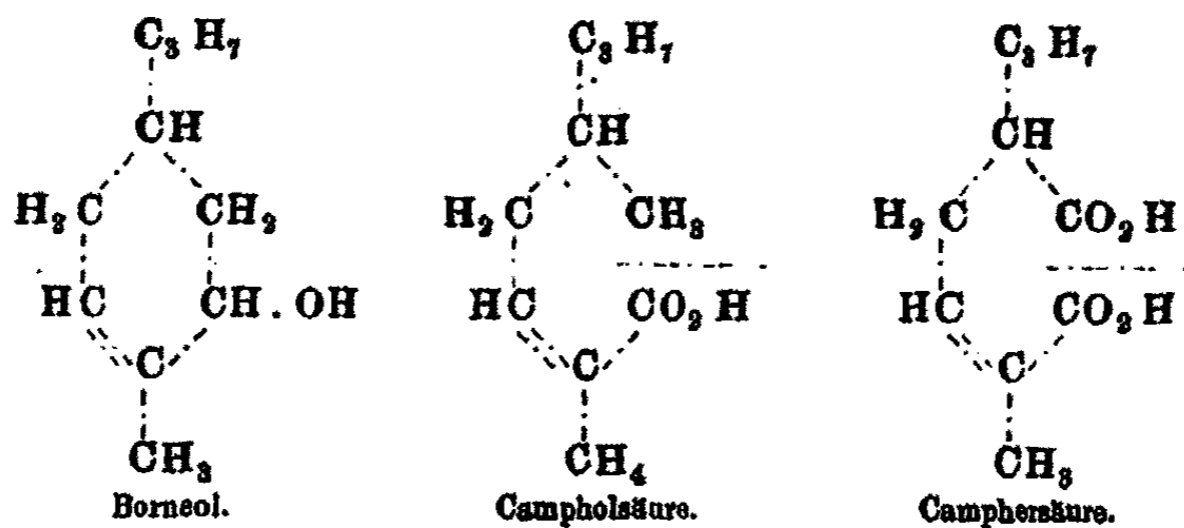
Diese Betrachtungsgrundlagen führen zu folgender Campherformel:



Diese Formel fasst den Campher zunächst als ein Keton auf,

insofern sie in ihm die nach beiden Seiten mit Kohlenstoff gebundene Gruppe CO annimmt; sie bringt ihn weiter mit den aromatischen Substanzen und speciell mit dem Cymol in Beziehung, indem sie sechs ringförmig gebundene Kohlenstoffatome annimmt, die jedoch in weniger dichter Bindung gedacht werden als in den wahren aromatischen Substanzen. In Betreff dieser Formel muss jedoch, um Missverständnissen vorzubeugen, besonders hervorgehoben werden, dass in ihr zwar die relative Stellung des Methyl und des Propyl (oder Isopropyl) als bestimmt angenommen wird, dass dagegen für den Sauerstoff und die doppelte Bindung die relative Stellung sowohl zu einander als auch in Bezug auf diese beiden Seitenketten vorläufig unentschieden bleibt. Hier sind Varianten zulässig, die sich nur mit Berücksichtigung anderer als der oben aufgeführten Campherderivate discutiren lassen, und zwischen welchen wahrscheinlich erst durch neue Versuche eine bestimmte Wahl getroffen werden kann.

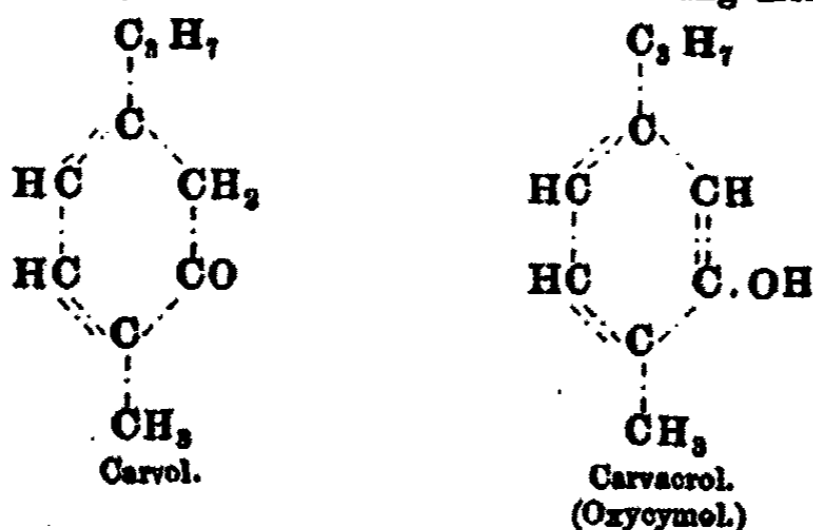
Wenn man von dieser Campherformel ausgeht, so erhalten das Borneol, die Campholsäure und die Camphersäure die folgenden Formeln:



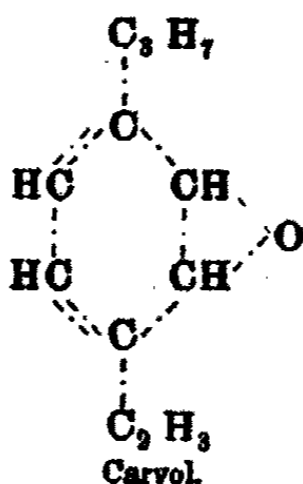
Das Borneol entsteht in ähnlicher Weise, wenn gleich unter etwas anderen Bedingungen, wie die secundären Alkohole aus den Ketonen. Bei Bildung der Campholsäure und der Camphersäure findet eine Trennung zweier vorher gebundenen Kohlenstoffatome statt, und zwar nach ähnlichen Gesetzen, wie diejenigen, welche für die Spaltung der Ketone ermittelt worden sind. Der schon mit Sauerstoff gebundene Kohlenstoff wird in Carboxyl übergeführt und löst sich deshalb von einem anderen Kohlenstoffatom los, während dieses, zahlreichen Analogien entsprechend, bei Einwirkung von Alkalien Wasserstoff aufnimmt, bei der Spaltung durch wahre Oxydationsmittel dagegen ebenfalls zu Carboxyl wird. Der Uebergang des Camphers in Cymol ist eine Umwandlung complicirter Art; er setzt Zwischenprodukte voraus, die je nach der Natur des einwirkenden Reagens verschieden sind, und soll deshalb für den Augenblick nicht eingehender erörtert werden. Bei der Cymolbildung durch Schwefelphosphor, deren Mechanis-

mus ich demnächst besprechen werde, ist das von Fleisch vor Kurzem beschriebene Thiocymol als solches Zwischenprodukt anzusehen, und die Bildung dieses Körpers zeigt deutlich, dass der Campher zu dem Cymol in nächster Beziehung steht. Sie lässt die neue Campherformel offenbar wahrscheinlicher erscheinen als die von V. Meyer vorgeschlagene, welche sonst von allen bis jetzt vorgeschlagenen Formeln den oben zusammengestellten Grundbedingungen noch am besten genügt.

Als nächste und jedenfalls auch als gewichtige Stütze der vorgeschlagenen Campherformel würde es wohl angesehen werden können, wenn es gelänge den Campher direct in einen sauerstoffhaltigen, dem Thiocymol in Zusammensetzung und Eigenschaften ähnlichen Körper umzuwandeln. Ein solches Oxycymol könnte identisch oder nur isomer sein mit dem von Pott und gleichzeitig von H. Müller aus Cymolsulfosäure dargestellten Cymophenol; vielleicht auch mit dem als Carvacrol bezeichneten, noch nicht näher untersuchten Umwandlungsprodukt des Carvols. Da das Carvacrol mit dem Carvol isomer ist, so liegt der Gedanke nahe, das Letztere sei dem Campher ähnlich constituiert, besäße nur eine dichtere Bindung mehr:



Gewisse Eigenschaften des Carvols lassen es indessen wahrscheinlicher erscheinen, dass ihm eine dem Aethylenoxyd ähnliche Constitution zukommt:

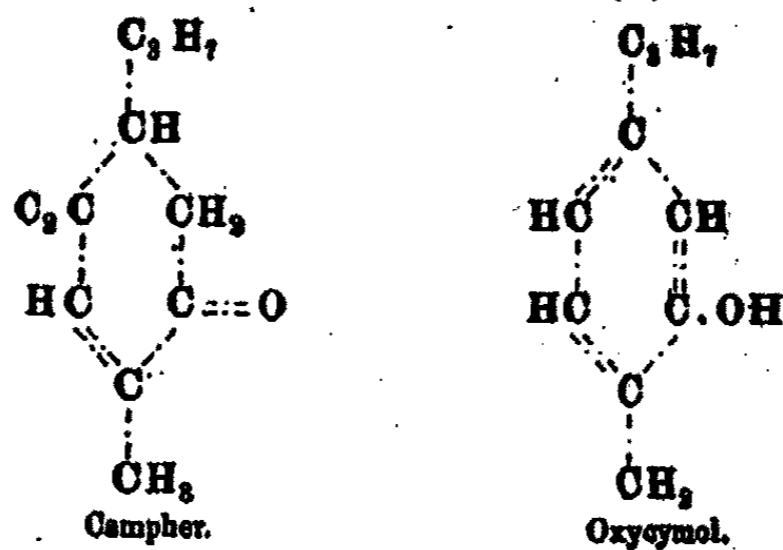


Somit ist auch das Kümmelöl gleich von Anfang in den Kreis der Untersuchung zu ziehen; dann, neben den Umwandlungs- und Zersetzungsprodukten des Camphers, zahlreiche, namentlich in ätherischen Oelen vorkommende Körper mit 10 Kohlenstoffatomen im Molekül.

253. A. Fleischer und Aug. Kekulé: Oxycymol aus Campher.

(Eingegangen am 14. Juli.)

Um thatsächliche Belege für die im Vorhergehenden skizzierte Theorie des Camphers und seiner Derivate zu gewinnen haben wir es für geeignet gehalten zunächst die Einwirkung des Jods auf den Campher zu untersuchen. Wir dachten uns, das Jod werde zunächst dem erweiterten Benzolring Wasserstoff entziehen und so ein zweites Kohlenstoffpaar in dichtere Bindung bringen; dann könnte, unter Mitwirkung der Jodwasserstoffsäure der doppelt gebundene Sauerstoff sich aufrichten und gleichzeitig ein drittes Kohlenstoffpaar in dichtere Bindung treten, damit wäre der Campher in Oxycymol umgewandelt:



Als Zwischenprodukt hätte vielleicht ein Körper von der empirischen Zusammensetzung des Carvols entstehen können, aber es schien von vornherein zweifelhaft, dass ein solches Zwischenprodukt sich werde feststellen lassen.

Bei Durchsicht der einschlagenden Literatur fanden wir, dass die Einwirkung des Jods auf Campher schon 1842 von Cluz¹⁾ (in Kasan) studirt worden ist. Er erhielt neben Camphin, Colophen und Camphoretin eine kleine Menge eines gelben in Alkali löslichen Oeles von dem Kreosot ähnlichen Geruch, welches er deshalb als Camphokreosot bezeichnete. Er so wenig wie Schweizer²⁾, der bald nach-

¹⁾ Journ. f. pr. Chemie XXV, 264.

²⁾ Journ. f. pr. Chemie XXVI, 118.

her den Versuch wiederholte, konnte das Camphokresot in einer zur Analyse hinreichenden Menge gewinnen.

Wir haben es für nöthig gehalten zunächst den Versuch von Claus genau nach seinen Vorschriften zu wiederholen. Obgleich wir wiederholt sehr beträchtliche Mengen von Campher in der vorgeschriebenen Weise behandelten, erhielten wir doch nur minimale Mengen eines Körpers von den beschriebenen Eigenschaften. Durch Modification des Verfahrens gelang es uns endlich die Ausbeute sehr beträchtlich zu erhöhen. Die besten Resultate wurden erzielt, als wir in folgender Weise verfahren. Campher wurde mit etwa $\frac{1}{2}$ seines Gewichtes Jod längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt; dann wurde abdestillirt, bis ein in die Dämpfe eingesenktes Thermometer etwa 170° zeigte; jetzt wurde der Destillationsrückstand mit starker Natronlauge behandelt, die alkalische, von einer harzartigen Materie getrennte Flüssigkeit wiederholt mit Aether ausgeschüttelt und nachher das in dem Alkali gelöste Phenol durch Ubersättigen mit Salzsäure abgeschieden. Durch Destillation wurde ein farbloses etwas dickflüssiges Oel erhalten, welches selbst bei -25° nicht erstarrte, sondern nur dickflüssiger wurde und bei $231^{\circ} - 232^{\circ}$ überdestillirte. Der Körper besitzt einen phenolartigen Geruch, ist in Alkalien löslich und wird durch Säuren aus diesen Lösungen wieder abgeschieden; beim Erhitzen stösst er höchst stechend riechende Dämpfe aus. Die Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{14}O$.

Obgleich kaum daran gerweifelt werden konnte, dass die Substanz ein dem Cymol entsprechendes Phenol sei, so haben wir es doch für nöthig gehalten dies vollständig festzustellen. Wir haben daher eine gewisse Menge in der bekannten Weise mit fünffach-Schwefelphosphor behandelt und das Destillat durch Schütteln mit Natronlauge in einen Kohlenwasserstoff und ein geschwefeltes Phenol geschieden. Der Kohlenwasserstoff erwies sich als Cymol; er destillirte bei $174^{\circ} - 175^{\circ}$ und gab bei der Oxydation mit Salpetersäure eine Säure von dem Aussehen und dem Schmelzpunkt der gewöhnlichen Tolylsäure, aus welcher durch weitere Oxydation mittelst chromsauren Kalis und Schwefelsäure Terephtalsäure erhalten werden konnte. Der in Natron lösliche Theil des Produktes wurde mittelst Salzsäure abgeschieden und durch Destillation gereinigt. Er konnte leicht als identisch mit dem aus Campher bei Einwirkung von Schwefelphosphor direkt entstehenden und von Fleisch ¹⁾ vor Kurzem beschriebenen Thiophenol erkannt werden. Er kochte bei $234^{\circ} - 235^{\circ}$, und gab mit Quecksilberoxyd, mit Quecksilberchlorid und mit Silbernitrat, wie wir uns durch vergleichende Studien überzeugen konnten, genau dieselben charakteristischen Metallverbindungen. Dem von Fleisch in Betreff

¹⁾ Diese Berichte 1873, S. 478.

dieser Verbindungen. Angegebenen wollen wir ergänzend beifügen, dass das mit überschüssigem Silbernitrat entstehende Doppelsalz sich als weisser gelatinöser Niederschlag ausscheidet, das sich bald in glänzende Blättchen umwandelt.

Die Bildung dieses Thiocymols zeigt, dass das aus Campher durch Jod entstehende Oxy-cymol die Hydroxylgruppe an demselben Ort enthält, welchen in dem aus Campher durch Schwefelphosphor dargestellten Thiocymol der Schwefelwasserstoffrest einnimmt. Andererseits schien es schon den äusseren Eigenschaften nach wahrscheinlich, dass unser Oxy-cymol mit dem von Pött¹⁾ und von H. Müller²⁾ aus Cymolsulfosäure dargestellten Cymolphenol identisch sei, und die von Roderburg³⁾ vor Kurzem mitgetheilten Versuche haben diese Vermuthung bestätigt. Dass auch das aus Kümmelöl darstellbare Carvacrol nichts Anderes ist als dasselbe Oxy-cymol, werden wir in einer folgenden Mittheilung ausführlicher erörtern.

Wir wollen schliesslich noch erwähnen, dass wir als Nebenprodukt der Einwirkung von Jod auf Campher u. a. auch ein Additionsprodukt des Camphers mit Jodwasserstoffsäure beobachtet haben. Wird nämlich das Rohprodukt der Einwirkung von Jod auf Campher, wie oben angegeben, der Destillation unterworfen, so destillirt eine reichliche Menge eines Kohlenwasserstoffs ab (Camphin von Claus), den wir bis jetzt nicht näher untersucht haben, gleichzeitig entweicht viel Jodwasserstoff. Ueber Nacht erstarrte dieses Destillat zu einem Krystallbrei. Die Krystalle rauchen stark an der Luft und sind ausnehmend zerfliesslich. Die Analyse der durch Abpressen möglichst gereinigten Substanz zeigte, dass sie ein Additionsprodukt von 1 Mol. Campher mit 1 Mol. Jodwasserstoff ist.

254. Fr. Landolph. Ueber Derivate des Cymols.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Bonn; mitgetheilt von Th. Zincke.)

(Eingegangen am 14. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei der Fortsetzung der in diesen Berichten S. 267 mitgetheilten Untersuchungen über Camphercymol, sind von Hrn. Landolph noch verschiedene Versuche angestellt worden, deren Resultate ich hier kurz zusammenstellen will. Diese Versuche betreffen wesentlich die Nitroderivate und sind kürzlich im hiesigen Laboratorium von Hrn. Dr. Fittica (vergl. die folgende Abhandlung) gelegentlich

¹⁾ Diese Ber. II, S. 121.

²⁾ ibid. II, S. 130.

³⁾ ibid. VI, S. 669.

einer genauen Vergleichung der verschiedenen Cymole bestätigt und weiter ausgedehnt worden.

Die Nitroderivate des Campher-Cymols sind bis jetzt wenig studirt worden, während z. B. Barlow aus dem Römisch Kümmel-Cymol eine Mononitrocymol darstellen konnte, machen Fittig und Ferber, sowie Köbrich und Zilke, welche das Campher-Cymol nitrirten, nur Mittheilung über Di- und Trinitroderivate und lassen die Monitroderivate ganz unberücksichtigt.

Die zur Darstellung von Mononitro-Cymol angestellten Versuche ergaben, dass Salpetersäure von 1.5 spec. Gew. durch ein Gemisch von Eis und Kochsalz abgekühlt, auf Campher-Cymol fast gar nicht einwirkt; die Einwirkung beginnt erst bei 15—20°, wird dann aber leicht äusserst stürmisch, und ein grosser Theil des Cymols geht durch Oxydation verloren. Viel einfacher und leichter gelingt die Nitrirung durch Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. bei einer Temperatur von 40—50°. Man erhält auf diese Weise ein Mononitro-Product, welches zur Entfernung anhängender Nitrosäure mit kohlensaurem Natron und Wasser gewaschen und dann mit Wasserdämpfen überdestillirt wird.

Das α Mononitrocymol $C_{10}H_{12}(NO_2)$ bildet ein hellgelbes Liquidum von schwachem Cymolgeruch; es ist nicht unzersetzt flüchtig und hat bei 18° 1,0385 spec. Gew. Neben diesem Nitrocymol entsteht noch in kleiner Menge ein zweites, welches bei der Destillation mit Wasser in den brenzigen Rückständen bleibt und daraus durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten werden kann. Es krystallisirt in sternförmig gruppirten Nadeln, welche bei 124.5° schmelzen und ist einer Stickstoffbestimmung zufolge ebenfalls Mononitrocymol (β).

Das flüssige Mononitrocymol giebt bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure eine von der gewöhnlichen Nitrotoluylsäure verschiedene Säure. Die erhaltene Säure $C_8H_7(NO_2)O_2$ ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, etwas mehr in heissem. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in kleinen Nadeln oder Blättchen. Sie sublimirt ohne zu schmelzen. Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus der concentrirten wässerigen Lösung in feinen sternförmig gruppirten Nadeln.

Hr. Landolph hat dann noch weiter einige Versuche mit dem Cymol, welches im Ptychotisoel enthalten ist und in reichlicher Menge durch fractionirte Destillation daraus gewonnen werden kann, angestellt. Dasselbe besitzt über Natrium destillirt, den Siedepunkt 174—176°; bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure giebt es hauptsächlich gewöhnliche Toluylsäure, bei der Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Terephtalsäure, bei der letzteren Oxydation wurde ausserdem die Bildung von Essigsäure constatirt. Salpetersäure von 1.5 spec. Gew. verwandelt das Ptychotis-Cymol in ein flüssiges Binitrocymol,

welches durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt werden kann. Es besitzt bei 18.5° 1.206, bei 21° 1.204 spec. Gew. Neben diesem Binitrocymol bildet sich noch in geringer Menge ein bei 178--180° schmelzender Körper (vielleicht ein Trinitroderivat) und eine Nitrotoluylsäure, welche von der oben beschriebenen verschieden ist. Sie schmilzt bei 133.5--134.5°, ist in kaltem Wasser wenig, leichter in heissem löslich, woraus sie in langen büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirt; aus Alkohol, worin sie leicht löslich ist, werden kleine Nadeln erhalten. Höchst wahrscheinlich ist diese Säure mit einer von Abrens (Zeitschr. Chem. 1869. 202) erhaltenen, für welche der Schmelzpunkt 190° angegeben wird, identisch (Vergl. die folgende Abhandl.)

Die von Hrn. Landolph ausgeführten Versuche erschöpfen natürlich in keiner Weise den Gegenstand, sie werden jedoch von anderer Seite im hiesigen Laboratorium fortgeführt werden.

255. F. Fittica: Ueber die Identität der Cymole aus Campher, Ptychotis-Oel und Thymol, und über ein zweites Thiocymol.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 14. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor einigen Jahren stellte Carstanjen in indirecter Weise aus dem Thymol einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{10}H_{14}$, das Thymo-cymol mit dem Siedepunkte 174°--175° dar. Denselben Körper habe ich später in reichlicherer Menge durch Erwärmen von fünffach-Schwefelphosphor mit Thymol erhalten, so dass es mir möglich war, die Einwirkung von Brom und Salpetersäure auf ihn zu studiren.

Die ersten Resultate dieser Untersuchung sind in einer Doctor-dissertation¹⁾ zusammengestellt. Damals glaubte ich auf Grund einiger Beobachtungen annehmen zu dürfen, dass das Thymo-cymol von dem Camphercymol verschieden sei; die Fortführung meiner Versuche hat mich in neuester Zeit zur Ueberzeugung gebracht, dass meine damals ausgesprochene Ansicht sehr wahrscheinlich eine irrige war.

Von den drei zur Untersuchung gezogenen Cymolen, dem aus Campher, Ptychotis-Oel und Thymol, zeigt das Letztere gegenüber den anderen beiden in seinem Verhalten zu Schwefelsäure eine Verschiedenheit, insofern es mit der concentrirten, aber nicht rauchenden Säure selbst beim Erwärmen keine schweflige Säure entbindet, während die anderen mit Schwefelsäure geschüttelt gewöhnlich schon in

¹⁾ Leipzig, 24. März 1873.

der Hälte die charakteristischen stechenden Dämpfe der schwefligen Säure geben. Es ist mir nun gelungen, aus dem Ptychotis-Oel, von welchem grössere Mengen durch die Freundlichkeit des Hrn. Prof. Kekulé zur Verfügung standen, ein Cymol zu gewinnen, welches probehaltig ist, also ohne schweflige Säure zu entbinden sich in Schwefelsäure löst und den Siedepunkt 175° besitzt. Man erhält ein solches, wenn man die über Natrium rectificirten bei 175° – 180° siedenden Bestandtheile des Ptychotis-Oels entweder mit einem verdünnten Gemisch von saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure oder besser mit einer sehr dünnen Auflösung von übermangansaurem Kalium in Wasser theilweise oxydirt, und darauf, durch Fractioniren über Natrium bis zum constanten Siedepunkte 175° reinigt. Von diesem Cymol habe ich bei der Ausführung der hier angeführten Versuche Gebrauch gemacht.

Das angewendete Camphercymol verdanke ich der Güte des Hrn. Prof. Kekulé, der es, gleichfalls probehaltig, kürzlich durch Einwirkung von Phosphorsäure auf Campher nach einem modificirten Verfahren dargestellt hatte.

Das zu den Versuchen dienende Thymo-cymol war nach der oben erwähnten Darstellungsmethode bereitet.

Was die Oxydationsprodukte der drei Cymole betrifft, so ist vom Camphercymol längst bekannt, dass es mittelst verdünnter Salpetersäure in Para-Toluylsäure vom Schmelzpunkte 170° und mittelst Chromsäure in Terephtalsäure übergeht. Landolph hat hier nachgewiesen, dass das Ptychotiscymol die gleichen Produkte liefert und mir war es in Leipzig gelungen, das Thymo-cymol in Para-Toluylsäure und Terephtalsäure überzuführen.

Bei der Oxydation mit starker rother Salpetersäure bildet sich aus allen drei Kohlenwasserstoffen hauptsächlich Mononitrotoluylsäure. Während nun eine von Ahrens¹⁾ aus käuflichem Xylol dargestellte Mononitrosäure bei 190° schmolz, beobachtete Landolph den Schmelzpunkt seiner aus Ptychotiscymol erhaltenen Säure von der gleichen Zusammensetzung zu 184.5° , und ich fand, dass die reine, aus Thymo-cymol gewonnene Mononitrotoluylsäure bei 189° – 190° flüssig wird. Um jeden Zweifel an der Identität dieser drei Säuren zu beseitigen, oxydirte ich alle drei Cymole nach einander bei gleichem Verfahren mittelst rother Salpetersäure von 1.5 spec. Gew. Das Resultat ergab in allen Fällen: neben wenig gewöhnlicher Toluylsäure Mononitrotoluylsäure vom Schmelzpunkte 189° resp. 189° – 190° .

Die von Landolph beschriebene Säure des Ptychotiscymols war demnach offenbar mit Toluylsäure noch etwas verunreinigt.

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1860, S. 102.

Mit diesen Untersuchungen ist die Frage über die relative Stellung der Seitenketten in den drei Cymolen völlig erledigt; es ergibt sich, dass in allen Methyl und Propyl Para-Stellung einnehmen. Somit bleibt nur übrig zu entscheiden, ob in allen Cymolen dasselbe Propyl enthalten ist oder nicht, und es ist hierzu eine Vergleichung der das Propyl noch enthaltenden Abkömmlinge der Kohlenwasserstoffe nötig.

Dergleichen Derivate sind bezüglich des Camphercymols vor geraumer Zeit von Fittig und Ferber, von Fittig, Köbrich und Tilke und kürzlich von Landolph dargestellt worden. Letzterer berichtet ausserdem über ein aus dem Ptychotis-cymol gewonnenes flüssiges, mit Dampf destillierbares Binitrosubstitutionsprodukt. Ich hatte in Leipzig aus dem Thymo-cymol ein flüssiges Monobromderivat und ein ebenfalls flüssiges Mononitroderivat bekommen, mich aber erfolglos bemüht, ein krystallisierendes Trinitroprodukt zu bereiten, um es mit dem von Fittig dargestellten vergleichen zu können. Das von mir dargestellte Monobromthymocymol konnte deshalb mit dem von Landolph etwa zu gleicher Zeit erhaltenen nicht verglichen werden, weil es, ohne gleichzeitige Gegenwart von Jod nur durch Eintröpfeln von Brom in abgekühltes Cymol bereitet, einen schon unterhalb seines Siedepunkts sich zersetzenden Körper darstellt.

Die von Landolph dargestellten zwei isomeren Mononitroderivate¹⁾ schienen mir ganz besonders geeignete Derivate zur Erledigung der Frage über die Identität der Cymole.

Gelang es, die gleichen Produkte unter gleichen Bedingungen auch aus dem Ptychotis-Cymol und dem Thymocymol darzustellen, so war jeder Zweifel an der Identität dieser drei Cymole beseitigt.

Das flüssige Mononitrocamphercymol ist zwar mit Dampf destillierbar, kann aber nicht ohne Zersetzung für sich rectificirt werden. Mit Chromsäure oxydirt giebt es eine in heissem Wasser sowie in Alkohol lösliche Mononitrotoluylsäure, die ohne vorher zu schmelzen sublimirt werden kann.

Die feste Modification des Mononitrocymols krystallisirt aus Alkohol in weisslich aussehenden prismatischen Formen und schmilzt bei 124.5°. Sie wurde bis jetzt nicht oxydirt. Eine Stickstoffbestimmung ist von Landolph ausgeführt worden.

Beide Körper entstehen gleichzeitig bei der Einwirkung von farbloser Salpetersäure von 1.4 spec. Gew. in gewöhnlicher Temperatur auf Camphercymol. Man trennt sie durch Destillation mit Wasserdampf.

Um die gleichen Substanzen aus dem Ptychotis-cymol und dem Thymo-cymol zu erhalten, verfuhr ich genau nach der Landolph's-

¹⁾ Vergl. die vorige Mittheilung.

sehen Vorschrift, und es gelang in der That, die gewünschten Resultate zu erzielen.

Aus dem Ptychotis-Cymol erhielt ich ein flüssiges Mononitrocymol, dessen Zusammensetzung durch eine vollständige Analyse festgestellt wurde, und ausserdem ein festes, krystallisirtes Mononitrocymol mit dem Schmelzpunkt 124° — 125° . Von Letzterem wurde eine die Landolph'sche Stickstoffbestimmung ergänzende Verbrennung ausgeführt.

Aus dem Thymo-cymol entstanden die gleichen Produkte. Das feste Nitroderivat zeigte den Schmelzpunkt 125° und lieferte bei der Verbrennung gut stimmende Zahlen.

Oxydirt wurde ausserdem die flüssige Modification des Mononitroptychotis-cymols, wodurch die von Landolph beschriebene, beim Erhitzen ohne Schmelzen sublimirende Säure entstand. — Ueber das Oxydationsprodukt des festen Mononitroderivates werde ich später berichten.

Obgleich durch obige Untersuchungen die Identität der in Rede stehenden Cymole wohl schon als bewiesen betrachtet werden kann, so habe ich nichtsdestoweniger bereits begonnen, auch die gebromten Kohlenwasserstoffe einer vergleichenden Prüfung zu unterwerfen und hoffe in Bälde darüber berichten zu können.

Ueber die cymolsulfosauren Salze liegen ältere Angaben vor, die nicht mit den kürzlich von mir gemachten Erfahrungen übereinstimmen. Delalande und Sieveking beobachteten, dass das in Blättchen gut krystallisirende cymolsulfosaure Baryum aus Römisch-Kümmelöl bei 170° 3 Mol. Krystallwasser verliert. Fittig, Köbrich und Tilke¹⁾ fanden ebenso bei dem von ihnen in weissen Blättchen erhaltenen camphercymolsulfosauren Baryum 3 Mol. Krystallwasser, von welchen das Letzte erst beim Erhitzen auf 180° ausgetrieben wurde.

Dagegen verlieren die von mir kürzlich dargestellten Baryumsalze der Ptychotiscymolsulfosäure sowie die der Thymocymolsulfosäure 2 Mol. Krystallwasser bei 140° . Ueber die Temperatur von 150° hinaus erwärmt beginnt Zersetzung.

Die letzteren Versuche werde ich nächstens wiederholen; auch aus dem mir von Hrn. Prof. Kekulé gütigst zur Verfügung gestellten Camphercymol, das sulfosaure Baryumsalz bereiten, und zweifle ich nicht, dadurch besser übereinstimmende Resultate zu erhalten.

Neben dem Thymo-cymol hatte ich in Leipzig bei der Untersuchung der durch Erwärmen von fünffach-Schwefelphosphor mit Thymol entstehenden Produkte das Auftreten eines mercaptanartigen

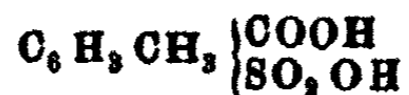
¹⁾ Ann. Chem. und Pharm. Bd. 145, S. 129.

Körpers beobachtet, der den Siedepunkt von 133° — 135° zeigte, das spezifische Gewicht 0.989 besass und in einer Kältemischung bei -20° nicht zum Erstarren zu bringen war. Er hatte einen eigenthümlich scharfen, jedoch keineswegs an die Mercaptane der Fettsäurereihe erinnernden Geruch und gab bei der Analyse gut stimmende Zahlen für die Formel $C_{10}H_{14}S$.

Zwei schön krystallisirende Metallverbindungen wurden daraus dargestellt, nämlich ein grünlich aussehendes Quecksilbersalz von rhombischer Krystallform und ein aus erkaltendem Alkohol in goldgelben Nadeln anschliessendes Bleimercaptid. Aus Beiden wurde die Formel abgeleitet.

Die Oxydation des Cymolmercaptans mittelst Salpetersäure gab eine Sulfotoluylsäure, die nicht in Wasser, wohl aber schwierig in Alkohol löslich war und aus diesem in gelblich gefärbten Nadeln krystallisirte. Aus der nur in geringer Quantität erhaltenen Säure gelang es mir nicht, ein Kalium-, ein Natrium- oder ein Baryumsalz zu bereiten.

In alkoholischer Lösung mit gebrannter Magnesia gekocht lieferte sie jedoch eine in rhombisch aussehenden Formen anschliessende Magnesiumverbindung, die zur Aufstellung der Formel



für die Säure führte. Letztere schmolz bei 190° .

Nun hat bekanntlich Flesch im hiesigen Laboratorium aus den Rückständen des mit fünffach-Schwefelphosphor behufs der Cymolgewinnung behandelten Camphers ein Thiocymol erhalten¹⁾, dessen Untersuchung in dieselbe Zeit mit derjenigen meines Körpers fällt, deren Resultate mir aber damals nicht bekannt sein konnten.

Dasselbe Flesch'sche Thiocymol erhielt Hr. Roderburg in neuester Zeit synthetisch aus der Camphercymolsulfosäure²⁾. Es schien mir von Interesse, den von mir untersuchten Körper mit dem Flesch'schen Präparat zu vergleichen. Die Siedepunkte beider Verbindungen differiren nicht viel, da die Letztere bei 235° — 236° , die erstere bei 233° — 235° sich im Dampf verwandelt. Leider hat Flesch meistens andere Salze dargestellt als ich, und das Magnesiumsals, in das ich die Sulfotoluylsäure überführte, hat er nicht bereitet. Neuere vergleichende Versuche und besonders 2 Reactionen, die sich auf die Darstellung des Quecksilber- und Silbermercaptids beziehen, lassen kaum einen Zweifel darüber, dass die beiden in Rede stehenden Thiocymole nicht identisch sondern nur isomer sind.

Bestätigt sich diese Isomerie und wird ausserdem die Identität

¹⁾ Berl. Ber. VI, S. 478.

²⁾ Berl. Ber. VI, S. 669.

der drei Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$ durch die noch auszuführenden Untersuchungen weiter bewiesen, so wird sich daraus, mit Berücksichtigung des Umstandes, dass das von Kekulé und Fleischer, sowie von Roderburg¹⁾ in neuester Zeit erhaltene Oxycymol identisch mit dem früher von Pott dargestellten zu betrachten ist — folgendes interessantes Resumé ergeben:

Das Camphercymol, das Cymol aus dem Öl der Samen von Ptychotis, sowie das Thymo-cymol sind unter sich identisch; es sind Benzole mit den Seitenketten Methyl und demselben Propyl in der Parastellung.

Es giebt 2 denselben zugehörige Phenole; das eine ist das von Pott, sowie von Kekulé und Fleischer und von Roderburg erhaltene flüssige Cymophenol, das andere das im Thymianöl und dem Ptychotis-Öl natürlich vorkommende krystallinische Thymol.

Den beiden Oxyderivaten entsprechen zwei isomere Schwefelverbindungen, von welchen das eine das Fleisch'sche Thiocymol, das andere der von mir erhaltene Körper ist.

Eine ausführlichere Untersuchung über den Letzteren behalte ich mir vor.

256. Aug. Kekulé: Ueber die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Phenolparasulfonsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 14. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor einiger Zeit habe ich in Gemeinschaft mit Barbaglia²⁾ die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf phenolparasulfonsaures Kali zu untersuchen begonnen. Ich habe es für geeignet gehalten, diesen Gegenstand etwas weiter zu verfolgen; zunächst weil es mir von Interesse schien, die Zusammensetzung des bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf das Parasulfat direct entstehenden Productes, aus welchem die Chlorphenolphosphorsäure entstanden war, zu ermitteln; dann aber auch, weil ich es für wichtig hielt, die Identität des bei dieser Reaktion entstehenden Dichlorbenzols mit dem gewöhnlichen Dichlorbenzol endgültig festzustellen; und endlich weil ich hoffte durch Zersetzung der Chlorphenolphosphorsäure ein Monochlorphenol zu erhalten, dessen Vergleich mit den jetzt bekannten Monochlorphenolen für die in neuerer Zeit vielfach discutirte Ortsfrage nicht ohne Bedeutung ist.

Die Resultate der in Gemeinschaft mit D. Gibertini angestell-

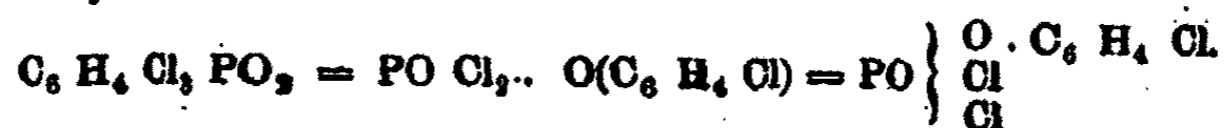
¹⁾ Berl. Ber. VI, S. 669.

²⁾ Diese Berichte 1872, 875.

ten Versuche sind folgende. Wir haben in verschiedenen Operationen je 125 Gr. Phenolparasulfat mit 250 Gr. Phosphorsuperchlorid zunächst am Rückflusskühler einige Zeit erhitzt und dann abdestillirt. Die bei der Rektifikation zwischen 60—120° übergehenden Antheile bestehen nur aus Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid! aus den hochsiedenden Destillaten lässt sich durch Rektifikation das schon früher erwähnte bei etwa 265—267° siedende Oel abscheiden. Die Zwischenprodukte liefern bei der Zersetzung mit Wasser viel Bichlorbenzol, während neben Phosphorsäure und Salzsäure Monochlorphenolphosphorsäure in Lösung auf.

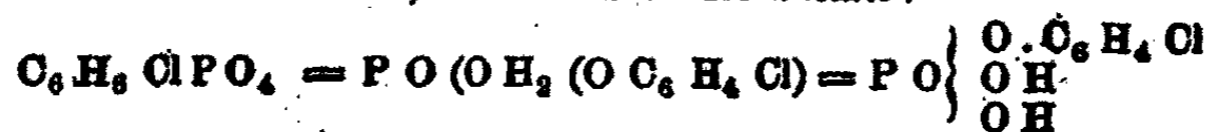
Das Bichlorbenzol wurde in solcher Menge erhalten, dass es durch Destillation gereinigt werden konnte. Der Siedepunkt wurde bei 173—174°, der Schmelzpunkt bei 53—54° gefunden; bei der Sublimation erhielten wir grosse einseitige Tafeln. Es kann also wohl kein Zweifel darüber sein, dass dieses Bichlorbenzol mit dem gewöhnlichen identisch ist.

Das hochsiedende Product der Einwirkung des Phosphorchlorids auf Phenolsulfat geht nach wiederholter Rectifikation zum grössten Theil bei 265° über. Es ist eine farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit, die den Geruch der meisten Säurechloride besitzt. Die Analyse führte zu der Formel:



Die Verbindung entspricht also dem Chlorphosphorsäureäthyläther (Aethylphosphorsäurechlorid), welchen Wichelhaus¹⁾ vor einigen Jahren beschrieben hat. Die Substanz zieht aus der Luft begierig Feuchtigkeit an und geht so in die krystallisirte früher beschriebene Chlorphenylphosphorsäure über. In Wasser löst sie sich unter Zersetzung auf und erzeugt ebenfalls Chlorphenylphosphorsäure.

Die Chlorphenylphosphorsäure ist schwer im reinen Zustand zu erhalten, weil sie von Wasser leicht in gleich zu beschreibender Weise zersetzt wird. Die früher und jetzt ausgeführten Analysen lassen indessen keinen Zweifel, dass sie nach der Formel:



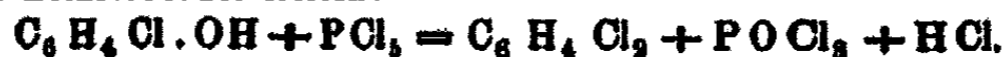
zusammengesetzt ist.

Wird Chlorphenylphosphorsäure mit Phosphorsuperchlorid zusammengebracht, so findet eine lebhaftere Reaction statt; es entsteht Phosphoroxychlorid und Chlorphenylphosphorsäurechlorid, aber es wird gleichzeitig viel Bichlorbenzol gebildet; auf Chlorphenylphosphorsäurechlorid wirkt Phosphorsuperchlorid bei gewöhnlicher Temperatur nicht

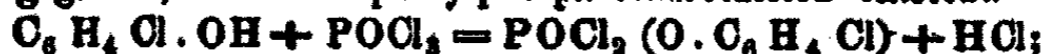
¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. VI. 257.

ein, erhitzt man aber längere Zeit, so wird Phosphoroxychlorid und Dichlorbenzol gebildet.

Dem in der früheren Mittheilung über den Mechanismus der Einwirkung des Phosphorchlorids auf das Phenolparasulfat Mitgetheilten muss also jetzt ergänzend Folgendes beigelegt werden. Wenn erst, unter Abspaltung von Thionylechlorid Chlorphenol erzeugt worden ist, so kann ein Theil dieses Chlorphenols mit Phosphorsuperchlorid direkt Dichlorbenzol liefern:



die Hauptmenge wird indes von dem vorhandenen Phosphoroxychlorid so angegriffen, dass Chlorphenylphosphorsäurechlorid entsteht:



aus diesem kann dann durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid wieder Dichlorbenzol entstehen:



dass die Chlorphenylphosphorsäure bei Einwirkung von Wasser sehr leicht Zersetzung erfährt, ist oben schon erwähnt worden; dabei wird Phosphorsäure und Monochlorphenol gebildet, und es ist dieser leichten Zersetzbarkeit zuzuschreiben, dass die Chlorphenolphosphorsäure stets einen phenolartigen Geruch besitzt. Durch Erhitzen von Chlorphenylphosphorsäure mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren konnten leicht grössere Mengen dieses Monochlorphenols erhalten werden. Es zeigte den Siedepunkt 217° und schmolz bei $88^\circ.5$ — 89° , ist also offenbar identisch mit dem direkt aus Phenol darstellbaren gewöhnlichen Monochlorphenol, aus welchem Petersen durch Schmelzen mit Kalihydrat Hydrochinon dargestellt hat. Diese Beobachtung ist im Widerspruch mit der von mir früher gemachten, nach welcher beim Schmelzen von Phenolparasulfat mit Kali Resorcin gebildet wird. Ich muss übrigens bekennen, dass mir meine frühere Beobachtung schon seit lange zweifelhaft erscheint, und dass diese Zweifel mich veranlassen haben, die früheren Versuche wieder aufzunehmen.

257. C. Liebermann und Aug. Dittler: Ueber die isomeren α - und β -Derivate des Naphtalins.

Um Anhaltspunkte über die Stellung zu gewinnen, welche in den mit α und β bezeichneten isomeren Monosubstitutionsprodukten des Naphtalins die substituierende Gruppe einnimmt, hatte der Eine von uns früher Hr. Rother ¹⁾ veranlasst, das damals unbekanntes ²⁾ Acet-

¹⁾ Diese Ber. 1871, 850.

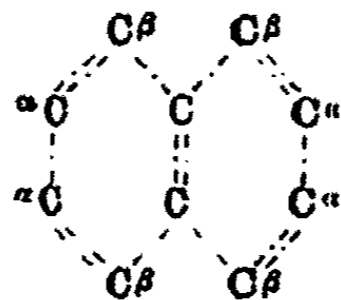
²⁾ Seitdem hat Hr. Tommasi (*Bullet. d. l. soc. chimique*, Mai 1878) das Acetnaphtalid von Neuem, jedenfalls ohne Kenntniss der Rother'schen Arbeit beschrieben.

naphtalid darzustellen und gewisse Derivate desselben zu untersuchen. Leider wurde die Endabsicht durch den baldigen Abgang Hrn. Rother's von hiesigem Laboratorium nicht erreicht; es wurde aber damals gezeigt, dass ein in das, bekanntlich zu den α -Derivaten gehörende Acetnaphtalid eintretendes Bromatom ebenfalls eine der α -Stellungen des Naphtalins einnimmt. In neuester Zeit wurden wir zur Wiederaufnahme dieser Versuche durch das von den HH. Andreoni und Biedermann ¹⁾ aufgefundene Mononitroacetnaphtalid veranlasst, welcher uns als ein sehr geeigneter Ausgangspunkt zur Lösung der obigen Frage erschien. Wir hatten vorher in Erfahrung gebracht, dass die genannten Herren in der von uns einzuschlagenden Richtung ihre Versuche fortzusetzen nicht beabsichtigten.

Die von uns versuchte Beweisführung geht von der Erlanmeyer-Graebe'schen Naphtalinformel und der Merz'schen Annahme aus, dass die Verschiedenheit der isomeren Naphtalinmonosubstitutionsprodukte auf der verschiedenen Stellung der ersetzten Wasserstoffe zu den nur mit Kohlenstoff verbundenen Kohlenstoffatomen beruhe. Als α -Mono-Substitutionsprodukte werden diejenigen bezeichnet, welche von der α -Naphtalinmonosulfosäure ausgehend durch einfachen Austausch der substituierenden Gruppen in einander überführbar sind, wie dies Wichelhaus schon früher ²⁾ gethan hat.

Gelingt es nachzuweisen, dass eine in ein α -Derivat des Naphtalins substituierend eingetretene Gruppe

- 1) sich in demselben Benzolkern wie die schon vorhandene befindet,
 - 2) ebenfalls die α -Stellung einnimmt,
 - 3) der zuerst vorhandenen benachbart steht,
- so ist damit die α -Stellung, wie sie die Zeichnung angiebt, bewiesen,



oder die α -Derivate sind diejenigen, in welchen die substituierende Gruppe an einem der, von der dichteren Kohlenstofflagerung entferntesten Kohlenstoffatome sich befindet.

Wäre nämlich die in unserer Figur mit β bezeichnete die wahre α -Stellung, so könnten die beiden in einem Kern substituirten Gruppen

¹⁾ Diese Ber. 1878, 842.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 153, S. 814.

nicht benachbart, sondern müssten in der gegenseitigen Stellung 1:4 sein.

Im Folgenden geben wir die von uns ausgeführten Versuche.

Während Andreoni und Biedermann angeben, dass es ihnen nicht gelungen sei, durch Kochen mit Natronlauge die Acetylgruppe aus dem Nitroacetnaphthalid ($C_{10}H_6(NO_2) \cdot N \overset{H}{\underset{CO}{\parallel}} \cdot CH_3$) zu entfernen ohne sogleich auch die Amidgruppe durch Hydroxyl zu ersetzen und zum Mononitronaphthol¹⁾ zu gelangen, ist uns dieser Austausch durch einstündiges Kochen mit alkoholischem Kali geglückt. Auch hier geht unter Ammoniakentwicklung ein Theil der Substanz in Nitronaphthol über. Beide Verbindungen sind leicht zu trennen, indem Wasserzusatz zur alkoholisch alkalischen Lösung das Amid ausfällt, während das Naphthol gelöst bleibt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Nitronaphthylamin leicht rein in langen orangegelben, oft gruppenweis gestellten Nadeln.

Nitronaphthylamin $C_{10}H_6 \overset{NH_2}{\underset{NO_2}{\parallel}}$ schmilzt bei 191°, ist in Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol, besitzt ein grosses Färbevermögen und färbt Wolle intensiv pikringelb. Es bildet keine Salze mehr, denn obwohl es sich beim Erwärmen in Salpetersäure stärker als in Wasser löst, so fällt es beim Erkalten doch wieder unverändert heraus. Es ist isomer mit dem von Beilstein und Kuhlberg²⁾ aus Binitronaphthalin (vom Schmelzpunkt 212°) dargestellten Nitronaphthylamin, welches bei 118—119° schmilzt. Vom Nitroacetnaphthalid, mit dem es seiner Darstellung nach gemengt sein könnte, unterscheidet man es leicht dadurch, dass ein Tropfen sauren chromsauren Kalis die acetylrte Verbindung unverändert lässt, während aus dem Nitronaphthylamin grüne Flocken gefällt werden.

Beim Behandeln seiner concentrirten alkoholischen Lösung mit salpetriger Säure gelangt man nicht zu einem auf glattem Wege Nitronaphthalin liefernden Diazoderivat. Es scheidet sich eine aus kochendem Xylol umkrystallisirbare rothviolette Verbindung aus, wie sie Griess ähnlich bei Behandlung des Naphthylamins als Nebenprodukt und später Martius beobachtet hat, welche sich durch ihre prachtvoll blaue Lösung in concentrirter Schwefelsäure auszeichnet.

¹⁾ Der leichte Austritt von stickstoffhaltigen Gruppen aus den höheren Gliedern der aromatischen Reihe scheint überhaupt mit grosser Leichtigkeit zu erfolgen. So hat der Eine von uns vor längerer Zeit beobachtet, dass Binitroanthrachinon beim Kochen mit Kali unter Ammoniakentwicklung den grössten Theil seines Stickstoffs verliert; Amidoanthrachinon und Naphthylamin gehen beim Glühen mit Zinkstaub fast glatt in Anthracen resp. Naphthalin über.

²⁾ Diese Ber. IV, S. 479.

Hierin gleicht sie Piria's Naphtamein; sie scheint, der Analyse nach, das nitrierte Amidodinaptylimid $C_{20}H_{13}(NO_2)_2N_3$ zu sein.

Leitet man unter Abkühlen salpetrige Säure in mit wässriger Salpetersäure angeschlammtes Nitronaphtylamin, so geht ein grosser Theil der Substanz in Lösung. Nach dem Filtriren wird die Lösung mit viel Alkohol gekocht, wobei sich Stickstoff entwickelt; beim Verdunsten des Alkohols scheidet sich Nitronaphtalin in öligen, bald erstarrenden Tropfen ab, die nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt, Zusammensetzung und alle Eigenschaften des bekannten (α) Nitronaphtalins zeigen.

Die Nitrogruppe verhält sich also beim Eintritt in das Acetnaphtalid in Bezug auf den Ort der Substitution genau wie das Brom; sie nimmt die α -Stelle ein.

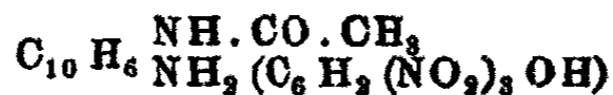
Auch Beilstein-Kuhlberg's isomeres Nitronaphtylamin (aus Binitronaphtalin) giebt α -Nitronaphtalin.

Mit Zinn und Salzsäure lässt sich Nitroacetnaphtalid leicht reduciren. Die Zinnchlorürdoppelverbindung wurde unter kochendem Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Zuerst schieden nach dem Abfiltriren des Schwefelzins sich beim Erkalten lange weisse Nadeln aus, welche das

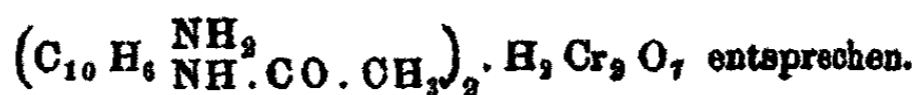


sind. Die Basis bildet einsäurige Salze. Mit saurem chromsaurem Kalk giebt sie in concentrirteren, mit Pikrinsäure schon in viel verdünnteren einen gelben Niederschlag. In stark sauren Lösungen sind die Salze unlöslich.

Das pikrinsaure Salz kann durch Umkrystallisiren des Niederschlags aus kochendem Wasser leicht gereinigt werden, es bildet hübsche gelbe, schwerlösliche Nadeln und besitzt die Zusammensetzung:



Das chromsaure, in derselben Weise behandelt, erscheint in orangefarbenen Nadeln, welche bei 100° der Formel:



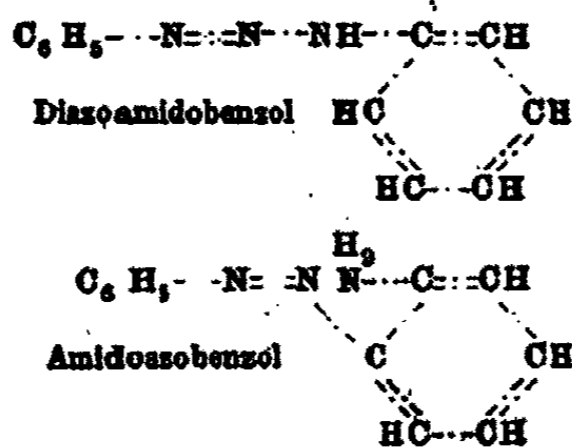
Durch Kochen mit verdünntem Alkali wird aus dem salzsauren Salz nicht allein die Base frei, sondern auch die Acetylgruppe leicht abgespalten und Biamidonaphtalin erhalten.

Diese Abspaltung vollzieht sich auch schon beim Eindampfen der salzsauren Lösung an einem grossen Theil des Produkts, so dass man meist die acetylrte Verbindung nur in geringer Menge erhält. Das salzsaure, salpeter- oder schwefelsaure Salz des Biamidonaphtalins erhält man in weissen, silberglänzenden Krystallschuppen beim Zusatz dieser Säuren zur Base.

Das Biamidonaphtalin (Naphtylendiamin) ist eine zwei-säurige Basis. Ihr salzsaures Salz ist $C_{10}H_6 \begin{matrix} NH_2 \cdot HCl \\ NH_2 \cdot HCl \end{matrix}$ zusammengesetzt. Sie gleicht in der Zusammensetzung der Salze, dem Ausfallen mit Säuren, der Krystallform, der Art sich zu oxydiren und andern Eigenschaften sehr dem von Perkin¹⁾ aus Azodinaphtyl-diamin mit nasirendem Wasserstoff, nicht dem von Hollemann²⁾ aus Binitronaphtalin dargestellten Biamidonaphtalin. Mit den von Aguiar³⁾ aus α - und β -Dinitronaphtalin erhaltenen Naphtyldiaminen war die Vergleichung bisher nicht möglich. Am auffallendsten ist die Oxydationsfähigkeit der Salze des Naphtylendiamins, die es auch sofort von der acetylrten Verbindung unterscheiden lässt. Während diese mit einer verdünnten Lösung von saurem chromsaurem Kalium gelbe Nadeln des chromsauren Salzes abscheidet, giebt Naphtylendiamin in den geringsten Spuren eine vergängliche, blattgrüne Färbung, in concentrirteren einen grünen Niederschlag, während zugleich heftiger Chinongeruch auftritt. In der That ist unser Naphtylendiamin, unzweifelhaft aus Anlass der gegenseitigen Stellung der Amidgruppen, mit dem Naphtochinon nahe verwandt. Dies ergibt sich schon daraus; dass die Base schon beim Eindampfen ihres salzsauren Salzes theilweise in das Letztere übergeht.

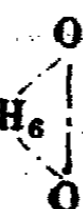
Versetzt man eine verdünnte Lösung des salzsauren Salzes mit dem gleichen Volum einer 1 Proc. Chromsäurelösung, so tritt schon in der Kälte heftiger Chinongeruch auf. Beim Kochen geht Naphtochinon in grosser Menge mit den ersten Wasserdämpfen über. Wir haben uns überzeugt, dass unter denselben Verhältnissen Naphtalin und Naphtylamin sich nicht verändern.

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 187, S. 859. — Wahrscheinlich sind beide Verbindungen identisch und die Azodi.....diamine (Kekule's Amidoazo..... Verbindungen) überhaupt 1:2 Derivate, da (siehe weiter unten) die NH_2 -Gruppen unserer Verbindung die 1:2 Stellung haben. So würde sich folgende einfachste Umlagerungsweise der Diazo-amido..... in die Amidoazo..... Verbindungen ergeben:



²⁾ Zeitschrift f. Chemie 1866, S. 555.

³⁾ Diese Ber. III, S. 27.

Naphtochinon $C_{10}H_6$  stimmt in Zusammensetzung und Eigen-

schaften vollkommen mit den Angaben Groves¹⁾ überein; es schmilzt, sublimirt oder nicht, bei 125° und krystallisirt in massiven, schwefelgelben Krystallen aus Alkohol oder Aether beim Verdunsten des Lösungsmittels.

Das Hydrochinon krystallisirt in langen, weissen Nadeln von dem von Groves angegebenen Schmelzpunkt; es ist nur wenig empfindlich gegen Luft. Mit Schwefelsäure giebt Naphtochinon eine Sulfosäure, deren Barytsalz in orangegelben Nadeln krystallisirt; beim Verschmelzen mit Kali konnte daraus kein Naphtazarin erhalten werden²⁾.

Groves, welcher das Naphtochinon durch Behandeln des Naphtalins in Eisessig mit Chromsäure darstellte, scheint nur kleine Mengen dieser Verbindung in Händen gehabt zu haben. Nach unserer Methode bildet es sich dagegen sehr reichlich und ist beim Abtreiben mit Wasserdampf sofort vollkommen rein; wir werden den Versuch demnächst quantitativ controlliren.

Diese Bildung des Naphtochinons stimmt mit der in der Phenylgruppe längst bekannten völlig überein. Im Geruch, im Aussehen der Flüchtigkeit, der Beständigkeit seines Hydrochinons, steht das Naphtochinon dem Benzochinon so nahe und unterscheidet sich so weit von dem Anthrachinon, dass es in näherer Beziehung zu Ersterem als zu Letzterem zu stehen scheint.

Für uns war die Oxydation des Naphtochinons von grösstem Interesse, um daran nachzuweisen, ob die beiden substituierenden Gruppen der aus dem Nitroacetnaphtalid abgeleiteten Derivate in ein und demselben Benzolkern sich befinden. Wie zu erwarten, erhielten wir durch Eindampfen des Naphtochinons mit reiner Salpetersäure reichliche Mengen Phtalsäure. Bei dem bisher nur einmal angestellten Versuch wurden merkwürdigerweise nicht mehr als Spuren von Oxalsäure erhalten.

In dem Vorhergehenden haben wir durch den Nachweis, dass die Nitrogruppe des Nitronaphtylamins die α -Stellung einnimmt, durch Ueberführung des Naphtylendiamins in Naphtochinon, und durch die Umwandlung des Letzteren in Phtalsäure die drei, zur absoluten Bestimmung der α -Stellung im Naphtalin, eingangs aufgestellten Postu-

¹⁾ Ann. der Chem. u. Pharm. 167, 357.

²⁾ Wir werden das Naphtochinon, dessen Untersuchung Groves sich vorbehalten hat, natürlich nicht weiter bearbeiten und beabsichtigen nur noch zur Identifizirung Dampfdichte und Krystallform zu bestimmen.

late erfüllt. Der einzige, nicht ganz einwurffreie Punkt liegt in der Verwendung des Chinons zur Bestimmung der 1:2 Stellung, wegen der bekannten Schwierigkeiten, welche die Entstehung des Chinons und die Aufklärung seiner Stellung in der Phenylreihe veranlassen. Was den ersteren Punkt anbetrifft, so haben wir bereits die reichliche Bildung des Naphtochinons in unserer Reaction hervorgehoben. In Bezug auf den zweiten halten wir es noch immer für sehr wahrscheinlich, dass das Benzolchinon die Stellung 1:2 besitzt. Wir werden aber noch auf einem andern Wege den Nachweis der benachbarten Stellung der Gruppen im Nitronaphtylamin zu führen versuchen, in der Hoffnung, so auch die Stellung der O-Atome im Chinon zu entscheiden.

Schliesslich wollen wir noch hervorheben, dass unsere Resultate mit denen Rother's, ferner mit den Beobachtungen V. Meyer's über den Eintritt substituierender, saurer Gruppen in Aminbasen, und endlich mit den von Wichelhaus über die α -Stellung der Naphtalinderivate von andern Gesichtspunkten aus geltend gemachten Anschauungen übereinstimmen.

Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

258. C. Liebermann: Zur Zersetzung des Rosanilins mit Wasser.

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich gezeigt, dass beim Erhitzen des Rosanilins mit Wasser auf Temperaturen über 240° die Stickstoffatome dieser Verbindungen successive als Ammoniak eliminirt und durch gleichwertige Wasserreste ersetzt werden. Seitdem ist es mir gelungen das stickstofffreie Endprodukt der Reaction, welches ich damals von den stickstoffhaltigen Verbindungen nicht hatte isoliren können, in reinem Zustande darzustellen. Trotzdem habe ich die Arbeit zu dem gehofften theoretischen Abschluss nicht bringen können, und theile hier nur zur Vervollständigung meiner früheren Angaben die erlangten Resultate mit, da ich diese Untersuchung vorläufig nicht fortzusetzen gedenke.

Beim Arbeiten im kupfernen Digestor (Glasröhren explodirten stets), bildet sich die stickstofffreie Substanz bei und über 270° in etwas grösserer Menge. Sie wird von gleichzeitig entstehendem Phenol durch langes Kochen im Wasserdampf und von kohligen Nebenprodukten durch Ankokochen mit Wasser getrennt, woraus sie sich beim Erkalten in schönen Krystallen, aber zugleich mit den früher erwähnten stickstoffhaltigen Verbindungen abscheidet. Von diesen befreit

¹⁾ Diese Berichte V, 114.

man sie durch längeres Erwärmen mit roher Salzsäure, welche alle stickstoffhaltigen Verbindungen löst und die stickstofffreie zurücklässt. Sie braucht nunmehr zur vollständigen Reinigung nur einige Male aus Wasser umkrystallisirt zu werden.

Diese Trennung gelingt nur, sobald ein an stickstofffreier Substanz reiches Gemisch vorliegt; im andern Falle lösen sich sämtliche Verbindungen gleichzeitig in der Salzsäure auf.

Die Substanz krystallisirt aus kochendem Wasser in farblosen, lanzettartigen Blättern, deren ganzer Habitus die grösste Aehnlichkeit mit den früher beschriebenen stickstoffhaltigen Verbindungen zeigt. Sie scheinen deshalb auch zusammensukrystallisiren, und hierin mag der Grund ihrer schwierigen Trennung von einander liegen. Die Verbindung schmilzt bei 200° . Aus Alkohol, in dem sie leicht löslich ist, krystallisirt sie in Blättchen, verdünnte Alkalien lösen sie ohne Färbung auf, Natriumamalgam in Wasser löst sie mit unbeständiger rother Färbung, welche an diejenigen erinnert, die Anthracinone und andere Chinone bei ähnlichen reducirenden Wirkungen zeigen.

Die Analysen ergaben fast denselben Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt, wie früher die stickstoffhaltigen Verbindungen (C=72,5; 72,6; 73,3; 73,4; H=5,0; 5,3; 4,9;) also etwas weniger als einer Rosolsäureformel $C^{20}H^{15}O^3 \cdot OH^2$ entspricht. Zu dem hätte eine Substanz von dieser Formel ihr Krystallwasser verlieren und in $C_{20}H_{16}O_3$ übergehen müssen. Meine Substanz veränderte auch nach längerem Erwärmen auf 170° ihre Zusammensetzung nicht.

Die stickstofffreie Substanz aus Rosanilin hat weder mit der Rosol- noch mit der Hydrorosolsäure etwas gemein. Aus Rosanilin entsteht also bei direkter Zersetzung mit Wasser ein völlig anderes Produkt als bei der durch Einwirkung von salpetriger Säure vermittelten; denn offenbar ist die von Fresenius erhaltene Substanz Rosolsäure.

Der früher angenommene einfache Zusammenhang meiner Verbindungen mit dem Rosanilin verliert hierdurch, trotzdem Wasser allein das zersetzende Agens ist, sehr an Wahrscheinlichkeit, und es erscheint möglich, dass in den von mir beschriebenen Verbindungen das Rosanilinmolekül nicht mehr intakt ist, und vielleicht selbst das bei der Reaktion auftretende Phenol von der Abspaltung eines der drei im Rosanilinmolekül vereinigten aromatischen Komplexe herrührt. Da ich aber so lange von Formulierungen absehen zu müssen glaube, als weitere sichere Anhaltspunkte fehlen, so begnüge ich mich damit, hier nur noch kurz die von mir zur Aufklärung der Constitution der stickstofffreien Verbindung unternommenen Versuche anzugeben.

Beim Erwärmen der stickstofffreien Verbindung mit Jodwasserstoff auf 160° oder mit Salzsäure auf 200° wird sie vollständig in Phenol (und Kressol) gespalten, welche in Substanz dargestellt, und von denen ersteres analysirt worden ist. Diese Reaktion stellt die

Substanz in Parallele mit dem Rosanilin, welches unter gleichen Bedingungen in Anilin und Toluidin zerfällt.

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 160° erhält man eine aus Alkohol in weissen, bei 156° schmelzenden Nadeln, krystallisierende Acetylverbindung, welche 68,25 pCt. C und 5,21 pCt. H enthielt.

Mit Phosphorsuperchlorid wurde die Substanz bei Gegenwart von Phosphorchlorid auf 170° erhitzt. Es wurde eine in farblosen Blättchen aus Alkohol anschliessende Verbindung erhalten, welche bei 137° schmilzt. Sie wird durch Digeriren mit alkoholischem Kali nicht verändert, enthält also alles Chlor in substituierter Form: Ihre Analyse stimmt auf die Formel $C_{20}H_{15}Cl_3O_2$ (Gef. C = 60,58; H = 3,0; Cl = 27,33 und 26,66). Natriumamalgam entzieht ihr beim Kochen Chlor, es war aber nicht möglich zu einer vollständig chlorfreien Substanz zu gelangen.

Berlin. Organisches Laboratorium der Gewerbeakademie.

259. R. Kade: Ueber die Dibenzylsulfosäure.

Da durch die technische Darstellung des Benzylchlorids die Gewinnung grösserer Mengen Dibenzyl augenblicklich wesentlich erleichtert ist, so habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Liebermann eine Revision und Erweiterung der Derivate dieser Substanz auszuführen unternommen. Ich theile hier, die betreffe der Sulfosäure gemachten Beobachtungen mit. Stelling und Fittig¹⁾ haben früher die Angabe gemacht, dass rauchende Schwefelsäure sich sehr leicht mit Dibenzyl verbinde, dass es aber nicht gelinge, die entstandene Sulfosäure von der Schwefelsäure zu trennen, da dieselbe, wie die Diphenylsulfosäure, mit Blei und Baryt unlösliche Salze bilde und auch die Löslichkeit der übrigen Salze nahe zu die der schwefelsauren sei.

Geschmolzenes Dibenzyl wurde mit seinem doppelten Volumen conc. Schwefelsäure übergossen und durch häufiges Schütteln die Vereinigung bewirkt, wobei durch Erwärmen das Dibenzyl flüssig erhalten wurde²⁾. Wenn das Gemisch eine dunkel rothbraune Farbe angenommen hat, so ist die Reaktion beendet und es scheiden sich häufig aus der noch warmen Flüssigkeit, die eine ziemlich dicke Consistenz angenommen hat, an den Wänden des Gefässes Krystalle aus. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Krystallkuchen der auf unglasirtes Porcellan gestrichen wird. Die so erhaltene rohe Sulfo-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. Bd. 187. S. 271.

²⁾ Die hier beschriebene Methode lässt sich in gleicher Weise auf das Diphenyl anwenden.

säure stellt eine rötlich weisse, lockere krystallinische Masse dar, welche ziemlich frei von Schwefelsäure ist und an der Luft Wasser ansieht, indem sie ein Hydrat bildet. Beim Stehenlassen schliessen aus dieser Flüssigkeit deutliche Krystallgebilde an. Eine ähnliche Erscheinung zeigt sich beim Zusatz von wenig Wasser zur rohen Säure. Wird dieselbe mit wenig Wasser angerührt, so entsteht eine feste Masse, welche mit der Zeit Feuchtigkeit anzieht, zerfliesst und dann ebenfalls krystallisirt. Die rohe Säure in möglichst wenig Wasser gelöst, erstarrt nach einiger Zeit in langen, büschelförmigen Nadeln.

Um eine reine Säure zu erhalten, glaubte ich, da nach den Angaben Fittig's die Löslichkeit der dibenzylsulfosauren Salze den schwefelsauren Salzen analog sein soll, am besten durch Darstellung des Kalisalzes zum Ziele zu gelangen, wie es ja bei der sich ähnlich verhaltenden Diphenylsulfosäure mit Erfolg geschehen. Zu diesem Zweck neutralisirte ich die rohe Säure mit kohlensaurem Kali, filtrirte und dampfte die Lösung ein. Das starkkrystallisirende Salz wurde von der Mutterlauge befreit und durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser in schönen, matt silberglänzenden Blättchen erhalten. Dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich, enthalten zwei Moleküle Krystallwasser und stellen das dibenzylsulfosaure Kali



dar. Eine Verunreinigung mit schwefelsaurem Kali erkennt man leicht daran, dass Chlorbarium und essigs. Blei Niederschläge erzeugen.

Beim ersten Eindampfen des Kalisalzes, erhielt ich neben dem rohen Salz auf dem Boden fest ansitzend kleine rötliche Warzen, welche besonders gesammelt und durch Abspülen mit Wasser gereinigt wurden. Sie sind das mit drei Molekülen krystallisirende Kalisalz der Dibenzyltetrasulfosäure $C_{14}H_{10}(SO_3K)_4 + 3H_2O$, welches in Wasser etwas schwieriger löslich ist, als die disulfosaure Verbindung. Die Menge desselben ist indessen sehr gering, denn ich habe aus 60—80 Gramm Dibenzyl kaum mehr als 1—2 Gramm erhalten.

Die früheren Angaben über die Löslichkeit der disulfosauren Salze habe ich nicht bestätigt gefunden. Das Blei- sowohl wie das Barytsalz giebt grade durch seine Löslichkeit in kochendem Wasser ein Mittel an die Hand, sie von den schwefelsauren Salzen zu trennen. Versetzt man die rohe Säure mit kohlensaurem Blei oder Baryt, so entsteht sofort ein Niederschlag, welcher beim Auskochen mit Wasser, Filtriren und Abdampfen die betreffenden dibenzylsulfosauren Salze liefert.

Das dibenzylsulfosaure Blei $C_{14}H_{12}(SO_3)_2Pb + H_2O$ enthält eine Molekül, das Bariumsalz $C_{14}H_{12}S_2O_6Ba + \frac{1}{2}H_2O$

ein halbes Molekül Krystallwasser, beide stellen undeutliche warzenartige Gebilde dar.

Die reine Dibenzylsulfosäure $C_{14}H_{14}(SO_2)_2 + 5H_2O$ wird aus dem Bleisalz durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff, Filtriren und Abdampfen erhalten. Im luftleeren Raum über Schwefelsäure verdunstet, krystallisirt sie in schönen grossen Blättchen, an der Luft verdunstet in Nadeln. Sie enthält fünf Moleküle Krystallwasser und ist an der Luft beständig. — Beim Verschmelzen des dibenzylsulfosauren Kalis mit Aetzkali ist es mir selbst bei längerem Schmelzen bis jetzt nicht gelungen beide Säuregruppen zu eliminiren. Die Dibenzylsulfosäure stimmt also hierin mit der Diphenylsulfosäure überein. Die erhaltene Kalischmelze mit Wasser gekocht und mit Salzsäure versetzt gab einen dicken, weissflockigen Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Umkrystallisiren aus Eisessig die Zusammensetzung einer Oxydibenzylsulfosäure $\begin{matrix} CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H \\ CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{matrix}$ hatte.

Berlin, Organisches Laboratorium der Gewerbe-Akademie.

260. Louis Henry: Ueber das Dipropargyl C_6H_6 oder C_8H_8 --- C_8H_8

(Eingegangen am 17. Juli.)

In einer meiner früheren Mittheilungen über die Dipropargyl-Derivate habe ich mich beiläufig mit einem neuen Acetylen-Kohlenwasserstoff C_6H_6 beschäftigt, der sich vom Diallyl ableitet und mit dem Benzol isomer ist. Ich habe sodann diesem neuen Kohlenwasserstoff den Namen Dipropargyl gegeben; ich behalte diesen Namen auch heute bei, da mir die Bezeichnung durch die Art seiner Entstehung und seine Eigenschaften gerechtfertigt erscheint. Der folgende Theil dieser Arbeit wird zeigen, dass dieser Körper eben so gut Diallylenyl heissen könnte.

Es ist mir seitdem gelungen, dies Product im Zustande völliger Reinheit zu erhalten, und das ganz besondere Interesse, welches er mir darzubieten scheint, veranlasst mich jetzt wieder auf ihn zurückzukommen.

Das Dipropargyl C_6H_6 oder $\begin{matrix} C_3H_3 \\ | \\ C_3H_3 \end{matrix}$ geht, wie ich dies auch schon beschrieben habe, aus der zweimal wiederholten Einwirkung der kanstischen Alkalien auf das Diallyltetrabromid $\begin{matrix} C_3H_5Br_2 \\ | \\ C_3H_5Br_2 \end{matrix}$ hervor.

VI/II/11

Wenn man dieses Tetrabromid mit festem kaustischem Kali oder Natron in grossem Ueberschuss in einer Retorte im Oelbade destil-

lirt, so bildet sich Diallylbromid $C_6 H_8 Br_2$ oder $\begin{matrix} C_3 H_4 Br \\ | \\ C_3 H_4 Br \end{matrix}$ Ebenso
entsteht hierbei eine gewisse Menge von Dipropargyl $\begin{matrix} C_3 H_3 \\ | \\ C_3 H_3 \end{matrix}$ selbst.

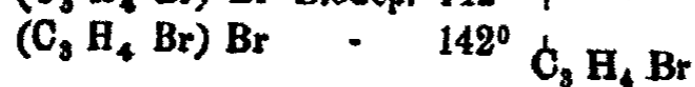
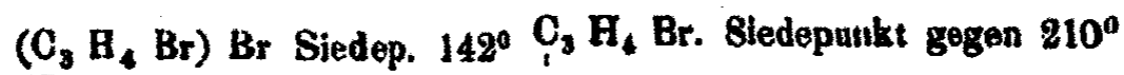
Das Diallylbromid stellt eine farblose klare Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche und bitterem und stechendem Geschmacke dar. Am Lichte färbt es sich mit der Zeit gelb.

Seine Dichtigkeit ist gleich 1,656.

Es siedet ohne Zersetzung gegen $205-210^\circ$. Es ist dies ungefähr der Siedepu. kt, welchen ihm die Analogie anweist:



$$60^\circ = (70^\circ \times 2) - 80^\circ$$



$$204^\circ = (142^\circ \times 2) - 80^\circ$$

Seine Dampfdichte bei 185° , der Siedetemperatur des Anilins, genommen, wurde gleich 8.15 gefunden, die berechnete Dichte beträgt 8.29.

Dieser Körper ist unlöslich in Wasser und fällt in ihm zu Boden, während er sich leicht in Alkohol löst.

Er verhält sich wie das Diallyl selbst; mit Brom verbindet er sich energisch, wobei unzweifelhaft $C_6 H_8 Br_2$ entsteht; indess habe ich das Produkt noch nicht analysirt. Die kaustischen Alkalien ver-

wandeln es, wie weiter unten gezeigt wird, in Dipropargyl $\begin{matrix} C_3 H_3 \\ | \\ C_3 H_3 \end{matrix}$

Das Dibromid gab 66.24 pCt. Brom; die Formel $C_6 H_8 Br_2$ verlangt 66.66 pCt.

Ich erhielt nun das Dipropargyl, indem ich mehrere Stunden lang das Diallylbromid mit einer conc. Lösung von kaustischem Kali in absolutem Alkohol auf dem Sandbade in einem Apparat mit Rückflussspirale erwärmte. Das kaustische Kali ward hierbei im Ueberschuss angewendet.

Es findet eine kräftige Reaktion statt, und Bromkalium scheidet sich schnell und reichlich aus. Ich will hier einige Details über einen der angestellten Versuche geben. 200 Gr. Diallylbromid wurden unter den angegebenen Umständen während ungefähr 5 Stunden in

zwei auf einander folgenden Operationen mit Kalihydrat erhitzt. Bei Zusatz einer ziemlichen Menge Wassers zu der alkoholischen Flüssigkeit schied sich ein braunes Oel, von grösserer Dichte als Wasser, ab; dieses Oel ist ein Gemisch von noch unangegriffenem Diallylbromid mit Dipropargyl und wurde ohne vorgehende Trennung destillirt. Zuerst ging eine Flüssigkeit, leichter als Wasser, über, sodann eine dichtere, beide in Wasser unlöslich. Die schwerere Flüssigkeit begann bei wiederholter Destillation gegen 80° überzugehen. Ich sammelte den bis gegen 140° überdestillirenden Theil besonders und erhielt ein weniger schweres Produkt. — Das Thermometer steigt bis gegen 220 — 230° . Die beiden Portionen der auf Wasser schwimmenden Flüssigkeit wurden wieder vereinigt, über CaCl_2 getrocknet und rektificirt. Nach einigen Destillationen erhielt man eine gegen 80 — 85° siedende Flüssigkeit, welche das Dipropargyl ist.

Die höher siedenden Portionen können, indem man sie mit alkoholischer Kalilösung behandelt, für neue Operationen verwendet werden. Man erhält eine befriedigende Ausbeute, ohne das selbe, wie vorauszu- sehen, die theoretische ist.

Das Dipropargyl bildet eine farblose Flüssigkeit von vollkommener Klarheit und Beweglichkeit, mit ziemlich hohem Brechungsindex. Es zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem Propargylaether C_3H_3 ($\text{C}_3\text{H}_3\text{O}$); sein Geruch ist der gleiche, nur intensiver und durchdringender. Auch sein Siedepunkt ist nahezu der nämliche. Es siedet bei gewöhnlichem Drucke gegen 85° (uncorr.); die zur Analyse benutzte Probe war zwischen 82 und 85° übergegangen; ich bedauere, dass die in meinem Besitze befindliche Menge dieser Substanz mir bisher nicht gestattet hat, den Siedepunkt auf genauere Art zu bestimmen. Ich werde später hierauf zurückkommen.

Seine Dampfdichte ergab sich zu 2.66, die berechnete Dichte ist 2.69, das specifische Gewicht im flüssigen Zustande ist 0.81 (bei 18°); der Körper schwimmt auf Wasser, ist darin unlöslich, löst sich dagegen leicht in Aether u. s. w. An der Luft brennt er mit leuchtender und russender Flamme, wie das Benzol.

Wenn die Substanz dergestalt physikalische Aehnlichkeit mit dem Benzol ¹⁾ hat, so steht sie demselben in chemischer Beziehung doch sehr fern. Der Körper vereinigt, und zwar in hohem Grade, die allgemeinen Eigenschaften der ungesättigten Verbindungen im Allgemeinen mit denen der Methylen- und Allylen-Verbindungen. Wie die ungesättigten Verbindungen ist er fähig mit verschiedenen einfachen und zusammengesetzten Molekülen Additionsprodukte zu bilden.

Er verbindet sich mit ausserordentlicher Heftigkeit und selbst unter Explosion mit dem Brom, wobei ein Tetrabromür $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_4$

¹⁾ Das Benzol siedet bei 82° ; seine Dichte bei 15° ist 0.86.

entsteht. Mit Chlorkupfer-Ammoniak giebt er einen amorphen, zersiggelben Niederschlag. In einer wässrigen Lösung von Silbernitrat erzeugt er einen amorphen weissen Niederschlag, eine Eigenthümlichkeit, welche ihn sogleich von dem Propargyläther unterscheidet, der unter denselben Umständen eine krystallinische Verbindung bildet.

Die Analyse ergab die folgenden Zahlen:

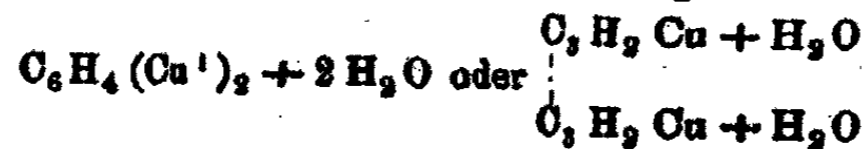
$C_6H_4 \dots C_6H_4$		Berechnet.	Gefunden.	
C_6	H_6		I.	II.
	72	92.30	92.26	92.09
	6	7.70	7.91	7.95
	<u>78.</u>			

Es ist nicht unnütz, die procentische Zusammensetzung und die Dampfdichte für das Diallyl, den intermediären Kohlenwasserstoff C_6H_8 und den Propargyläther zusammenzustellen.

	C_6H_{10}	C_6H_8	$C_6H_8 (C_2H_2O)$
C	87.80	90.00	71.42
H	12.20	10.00	9.82
Dampfdichte	2.83	2.76	2.90.

Die Kupferverbindung verpufft trocken erwärmt schon gegen 100° ; an der Luft brennt sie, mit einem brennenden Körper in Berührung gebracht, unter reichlichem Funkensprühen mit grüner Flamme. Dieser Niederschlag zeigt dieselbe Zusammensetzung, gleich viel ob nur bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet, oder im Luftbade gegen $90-100^\circ$ erhitzt.

Der Analyse zufolge entspricht er der folgenden Formel:

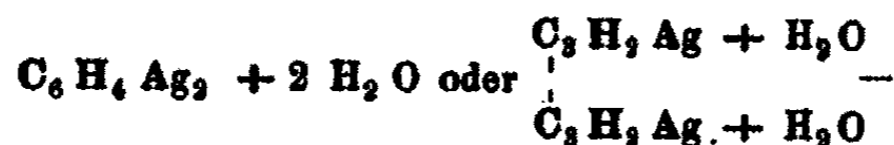


$C_6H_4Cu_2 + 2H_2O$	Berechnet.	Gefunden.						
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
C	30.12	39.01	—	—	—	—	—	—
H	3.38	3.40	3.47	3.74	—	—	—	—
Cu	53.14	—	—	—	53.09	53.70	53.92	52.22.

Die wasserfreie Verbindung $C_6H_4Cu_2$ oder $\begin{matrix} C_2H_2Cu \\ C_2H_2Cu \end{matrix}$ entspricht der folgenden Zusammensetzung:

$C_6H_4Cu_2$	
C	35.46
H	1.97
Cu	62.56.

Die Silberverbindung, die frisch dargestellt vollkommen weiss ist, nimmt nach einiger Zeit unter der Einwirkung des Lichtes eine schöne rosa Färbung an und wird schliesslich, besonders in feuchtem Zustande, vollkommen schwarz. Sie ist noch viel explosiver als das Kupferpräparat, weshalb seine Entwässerung im Luftbade fast unmöglich ist. Sie verpufft trocken weit unter 100°, wobei eine schwarze schwammige und flockige Masse zurückbleibt, welche ein Gemenge von Kohle und Silber ist. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist analog der der Kupfer-Verbindung und entspricht der Formel:

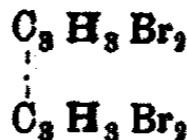


In der einfach an der Luft über Schwefelsäure getrockneten Substanz wurden 64.96 und 64.47 pCt. Silber gefunden, die oben angeführte Formel verlangt 65.85 pCt. Das wasserfreie Produkt $\text{C}_6\text{H}_4\text{Ag}_2$ oder $\text{C}_3\text{H}_2\text{Ag}$ fordert 73.97 pCt.



Es geht hieraus hervor, dass die Kupfer- wie Silberverbindung zweimetallig sind. Beide geben unter dem Einfluss verdünnter Mineralsäuren wie HCl, H_2SO_4 u. s. w. den Kohlenwasserstoff wieder frei.

Das Produkt der direkten Einwirkung des Broms auf das Dipropargyl ist ein Tetrabromür $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_4$ oder



Es stellt eine dicke, zähe Flüssigkeit von schwachem Geruch und bitterem Geschmack dar, die, anfangs farblos, sich wie viele Bromverbindungen am Lichte bräunt. Ihre Dichtigkeit bei 19° ist 2.4640. Sie ist unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Während der grossen Kälte des letzten Winters erstarrte die Flüssigkeit nicht. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter reichlicher Entbindung von BrH und Hinterlassung eines kohligen Rückstandes. Im Dunkeln verbindet sich die Substanz mit Brom und geht dabei unzweifelhaft in ein Octobromid $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_8$ oder $\text{C}_3\text{H}_3\text{Br}_4$ über.



Die obige Verbindung ergab in einer vor mehreren Monaten bereiteten Probe 81.37 pCt. und 81.67 pCt. Brom. Die Formel $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}_4$ verlangt 80.40 pCt.

Die verschiedenen andern möglichen Bromide haben die nachstehende Zusammensetzung:

	$C_6 H_6 Br_2$	$C_6 H_6 Br_2$	$C_6 H_6 Br_2$
Br.	67.22 pCt.	86.02	89.73.

Ich werde auf dieses Produkt, das ich im Zustande der grössten Reinheit dargestellt habe, zurückkommen.

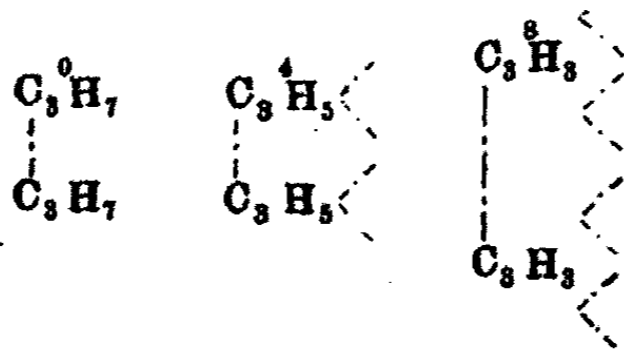
Es wäre unsweifelhaft zu früh, schon jetzt definitiv die Constitution dieses Körpers bestimmen zu wollen; es kommt vor allem auf ein tieferes Studium desselben an.

Ich erlaube mir nichtsdestoweniger einige Betrachtungen über die Constitution und die Function dieses Kohlenwasserstoffs anzustellen.

Das Diallyl $C_6 H_{10}$ ist bestimmt $\begin{matrix} C_3 H_5 \\ | \\ C_3 H_5 \end{matrix}$ und sein Tetrabromür $\begin{matrix} C_3 H_5 Br_2 \\ | \\ C_3 H_5 Br_2 \end{matrix}$

$C_6 H_{10} Br_4$ ist $\begin{matrix} C_3 H_5 Br_2 \\ | \\ C_3 H_5 Br_2 \end{matrix}$ — Der Kohlenwasserstoff $C_6 H_6$, der aus dem Diallyl zuletzt durch zweimalige Elimination von H_2 und unmittelbar aus dem Tetrabromür durch zweimalige Abgabe von $2 HBr$ entsteht, muss ebenso die Formel $\begin{matrix} C_3 H_3 \\ | \\ C_3 H_3 \end{matrix}$ haben.

Ich vermute und habe Grund zu glauben, dass die Beziehungen der Combinationen der verschiedenen Kohlenstoffatome in C_6 oder $C_3 \dots C_3$ bei der Elimination zweier Moleküle Wasserstoff aus $C_6 H_{10}$ (in der Form von BrH) im Dipropargyl dieselben geblieben sind wie im Diallyl; woraus sich ergibt, dass das erstere 8-atomig sein muss



Die Action des Broms wird es mir ermöglichen über diesen wichtigen Punkt ins Klare zu kommen.

Wie auch die Sättigungs-Capacität dieser Kohlenwasserstoffverbindung der allgemeinen Reihe $C_n H_{2n-2}$ beschaffen sein mag, welche sich den aromatischen Verbindungen annähert, sie zeigt das Maximum der Deshydrogenation, welche man bis jetzt unter den fetten Verbindungen im Allgemeinen erreicht hat.

Welches kann die Struktur der 2 Gruppen $C_3 H_3$ sein, welche den Kohlenwasserstoff $C_6 H_6$ konstituieren?

Ich erinnere zunächst daran, dass dieser Körper sich auf Kosten des Diallyls in derselben Weise und durch dieselbe Reaction bildet,

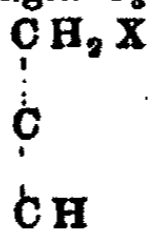
wie die Propargyl-Verbindungen C_3H_3X im Allgemeinen auf Kosten der Allyl-Verbindungen gebildet werden, mit dem alleinigen Unterschied, dass das Diallyl 2 Mal die Reaktion erleidet, welcher die gewöhnliche Allyl-Verbindung einmal unterliegt. Ich mache zugleich darauf aufmerksam, dass der Kohlenwasserstoff C_6H_6 gedoppelt die Eigenschaften und die Reactionen der Propargyl-Verbindungen darstellt.

Jede Gruppe C_3H_3 ist meiner Ansicht nach ein Radical-Propargyl, und der Kohlenwasserstoff C_6H_6 ist selbst das Dipropargyl $C_3H_3 - C_3H_3$.

Man ist heutzutage im Allgemeinen darüber einig, den Allyl-Ver-

bindungen C_3H_5X die Strukturformel $\begin{array}{c} OH_2X \\ | \\ CH \\ | \\ OH_2 \end{array}$ zu geben

Von der Verwandlung dieser Allyl-Verbindungen in die entsprechenden Propargyl-Verbindungen bleibt das primäre alkoholische oder ätherartige Glied der Kette, CH_2X , unberührt. Ich gebe demnach den Propargyl-Verbindungen C_3H_3X die Strukturformel



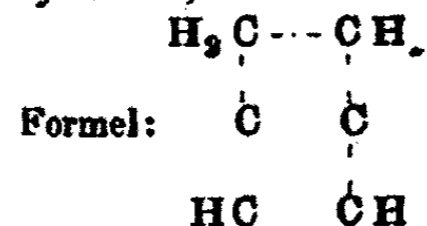
Diese Verbindungen entstehen also aus den primären Derivaten

des Allylens oder Methyl-Acetylens $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ C \end{array}$, dessen Constitution genügend

festgestellt ist. Das Radical-Propargyl C_3H_3 , der Allylenrest, hat

also die Strukturformel: $\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ C \end{array}$ und das Dipropargyl oder Diallyle-

nyl selbst; welches von zwei Resten C_3H_3 gebildet wird, erhält die



Formel: $\begin{array}{c} C \quad C \\ | \quad | \\ HC \quad CH \end{array}$

Das Dipropargyl muss sonach doppelt die Eigenschaften des Allylens an sich tragen; in der That bestätigt dies das Studium, wel-

ches ich bis jetzt diesem Produkte gewidmet habe; mit Silber und Kupfer gibt es zwei-metallige Derivate, während Allylen ein-metallige liefert. Mit Brom bildet es ein anfangs flüssiges Tetra-bromid, während das Allylen ein Bibromid, gleichfalls flüssig, liefert.

Ich muss indess am Schluss darauf aufmerksam machen, dass der Siedepunkt des Dipropargyls nicht dem von der Analogie vorgezeichneten entspricht, sondern ungefähr 10–15° niedriger ist. Ich habe bestimmt constatirt, dass die Propargyl-Verbindungen ungefähr um 18 oder 20° höher sieden, als die entsprechenden Allyl-Verbindungen; demnach müsste das Dipropargyl gegen 95–100° sieden.

	Siedep.		Siedep.
$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5 \text{ --- HO} \\ \\ \text{C}_3\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{array}$	96–97°	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5 \text{ --- HO} \\ \\ \text{C}_3\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{array}$	114–115°
$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_3\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{array}$	58–60°	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_3\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{array}$	95–100°

Nun siedet es aber in Wirklichkeit gegen 85°.

Ich halte es für zweckmässig bei dieser Gelegenheit daran zu erinnern, dass der Siedepunkt des Diallyls selbst eine analoge Eigenthümlichkeit zeigt; er ist auch etwa 10° niedriger, als man der Analogie nach erwarten sollte, wie dies neulich Tollens¹⁾ bemerkt hat. Die Allylverbindungen haben in der That im Allgemeinen den Siedepunkt der primären Propyl-Verbindungen; das Diallyl aber siedet nicht bei derselben Temperatur wie das Dipropyl, sondern wie das Diisopropyl.

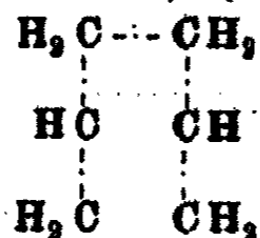
Siedep. 70°.	Siedep. 58–60°.	Siedep. 58–60°.
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ --- CH}_2 \text{ --- CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 \text{ --- CH}_2 \text{ --- CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_3\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_3\text{H}_5 \end{array}$

Es möchte hiernach scheinen, dass die Flüchtigkeits-Beziehungen, welche man unter den Verbindungen mit 3 Atomen Kohlenstoff für die Propyl-, Allyl- und Propargyl-Verbindungen aufgefunden hat, blos die einfach tricarbonirten Substanzen mit nur einer einzigen Gruppe C_3 angehen, und die Verbindungen $\text{C}_3 \text{ --- } \text{C}_3$, vorzüglich die Kohlenwasserstoffe, denselben nicht unterworfen sind. Ich halte es für unnütz, vor erneutem Studium sich mit dieser Frage weiter zu beschäftigen.

Ich bemerke noch, dass das Diallyl zwei Gruppen C_3H_5 von

¹⁾ Diese Ber. VI.

derselben Struktur wie C_3H_6 in den Allyl-Verbindungen einschliesst.
Die Strukturformel



für das Diallyl ist die einzige, welche von den Allyl- oder Acetylenartigen Eigenschaften seines durch Wasserstoff Abspaltung entstehenden Derivates C_6H_8 Rechenschaft gibt und sie erklärt.

Ich werde das Studium dieses neuen und eigenthümlichen Kohlenwasserstoffs fortsetzen, und die Ehre haben, die Gesellschaft von den Resultaten meiner Untersuchungen in Kenntniss zu setzen.

Die in dieser Arbeit aufgeführten Analysen wurden von meinem Assistenten Hrn. Dr. Bischofack ausgeführt.

Das Detail dieser Analysen und die Dampfdichte-Bestimmungen, sowie mehrere genauere Angaben finden sich in meiner in der Juli-Nummer des *Bull. de l'Acad. des Sciences de Bruxelles* dieses Jahres abgedruckten Abhandlung.

Loewen, 12. Juli 1873.

Correspondenzen.

261. O. Meister, aus Zürich 9. Juli 1873.

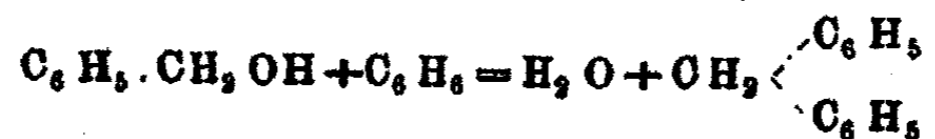
Von mehreren Mittheilungen, die Hr. Prof. V. Meyer der Züricher Chemischen Gesellschaft machte, sind bereits durch die HH. Verfasser in diesen Berichten veröffentlicht worden:

Bestimmung von Chloral durch Titriren von V. Meyer und Hrn. Haffter und eine vorläufige Mittheilung der HH. V. Meyer und Michler über eine Diazoxybenzoesäure; zu referiren bleibt mir über eine Synthese des Diphenylmethans, die Hr. Professor V. Meyer in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. C. Wurster ausgeführt hat.

Die bewunderungswürdigen Erfolge, welche Hr. Baeyer bei seinen auf einfacher Wasserentziehung durch Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur beruhenden Synthese erreichte, machte in ihnen den Wunsch rege, die Art und den Verlauf dieser Synthese aus eigener Anschauung kennen zu lernen. Um nicht geradezu ein schon ausgeführtes Experiment zu wiederholen, sondern durch ihren Versuch gleichzeitig die Allgemeinheit der Baeyer'schen Methode zu prüfen, wählten sie als Ausgangsmaterial, nicht wie Baeyer den Formaldehyd, sondern den Benzylalkohol. Dieser wurde mit Benzol gemischt der

Einwirkung der Schwefelsäure ausgesetzt, die genau nach der Baeyer'schen Vorschrift mit Eisessig verdünnt war.

Die der Baeyer'schen Synthese völlig analoge Reaktion, welche Verf. mit Hrn. Baeyer's Zustimmung publiciren, verlief bei äusserer Abkühlung äusserst glatt und lieferte eine vortreffliche Ausbeute an Diphenylmethan, das nach folgender Gleichung entstand:



Dasselbe besass alle charakteristischen Eigenschaften des Benzylbenzols, den Geruch nach Orangen u. s. w. und erstarrte schon nach einmaliger Rectification zu einer prachtvollen, weissen Krystallmasse, die nach dem Abpressen den Schmelzpunkt des Diphenylmethans (25,5°) besass.

Gleichzeitig mit dem Diphenylmethan entstehen noch über 300° siedende feste Kohlenwasserstoffe die offenbar mit den von Zincke und Baeyer bei analogen Synthesen erhaltenen identisch sind. (Dibenzylbenzol u. s. w.); dieselben wurden nicht näher untersucht. Man sieht die 3 Reactionen: Einwirkung von Chlorbenzyl, Methylal und Benzylalkohol auf das Benzol verlaufen in genau derselben Weise.

Hr. Prof. V. Meyer sprach ferner über die Constitution der Benzolderivate, veranlasst durch die Bemerkungen von Hrn. Petersen über diesen Gegenstand, deren Haltlosigkeit er nachwies. Nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse besitzt nach Hrn. V. Meyer, folgende Zusammenstellung den bei weiter. grössten Grad von Wahrscheinlichkeit:

Phtalsäure,	Isophtalsäure,	Terephtalsäure,
Salicylsäure,	Oxybenzoesäure,	Paraoxybenzoesäure,
Brenzkatechin	Hydrochinon	Resorcin.

Die früher allgemeine und auch von Hrn. Meyer gehegte Ansicht, dass Hydrochinon in die Reihe der 1,2 Verbindungen gehöre, hält derselbe nicht mehr für zulässig, da die Thatsachen übereinstimmend dem Brenzkatechin diesen Platz anweisen.

Gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Wurster hat Hr. Prof. V. Meyer salpetrigsaures Silber auf Aethylenjodür, Chlorjodäthylen, Jodessigäther einwirken lassen, ohne aber den gewünschten Erfolg zu erzielen; auch die Einwirkung von Chlorkohlensäure, Methyl und Aethyläther auf Natrium-Nitromethan, die von Kaliumacetat, Natron, Ammoniak und molekularem Silber auf Bromnitroäthan gab nicht den gewünschten Erfolg: über die entstehenden Produkte wollen sie später berichten.

Den Siedepunkt des Chlorjodäthylens fanden sie bei 137—138°

den des Chlorkohlensäure-Methyläthers, der bisher noch nicht bestimmt worden war, bei 66,5—67,5°.

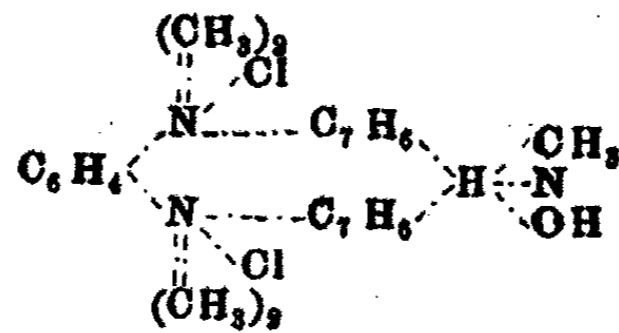
In Fortsetzung früher begonnener Versuche liessen dieselben Jodäthyl auf Rhodansilber einwirken; sie erhielten gewöhnliches Rhodanäthyl (nicht Senföl) dessen Siedepunkt bei 141—142° lag. Da die Lehrbücher für Rhodanäthyl den Siedepunkt 146° angeben, so stellten sie Rhodanäthyl nach dem gewöhnlichen Verfahren dar und fanden dessen Siedepunkt in demselben Apparate an nämlichem Tage ebenfalls genau bei 141—142°; Wasser kochte in demselben Apparate am gleichen Tag wie gewöhnlich in Zürich bei 99°.

Die Publikation des Hrn. Gal in den *Compt. rend.* (Einwirkung von Jodallyl auf Kaliumnitroäthan) veranlasst Hrn. Prof. Meyer zu erklären, dass er seine Untersuchungen über die Nitroverbindungen der Fettreihe noch fortsetzt, zu deren ungestörter Weiterführung er sich durch die erste Auffindung und seine bisherigen Untersuchungen derselben das Recht erworben zu haben glaubt. Die Arbeit des Hrn. Dr. Brunner über die Einwirkung von Jodbenzyl auf salpetrigsaures Silber, welche im Laboratorium des Hrn. Prof. Meyer ausgeführt wird, und welche zu unerwarteten Resultaten führt, geht ihrer Bendigung entgegen und wird bald mitgetheilt werden; Hr. Guhl hat das Nitrobutan dargestellt und wird demnächst darüber berichten; Hr. V. Meyer selbst ist, in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Wurster gegenwärtig beschäftigt, die Einwirkung von Chlorbenzyl, Jodessigäther und Methylenjodid auf Kaliumnitroäthan sowie die des salpetrigsauren Silbers auf das letztere Reagens und auf Aethylenjodid zu studiren.

Hr. H. Appenzeller hat im Laboratorium des Hrn. Professor E. Kopp ein wasserlösliches Methylenanilingrün untersucht, das von der Farbenfabrik der HH. Bindschedler und Busch in Basel in durch prachtvolle Nuance, Reinheit und vollendete Krystallisation ausgezeichneter Form in den Handel gebracht wird. Die Ergebnisse der Analyse führen zu der Formel:

$C_{20}H_{16}N_3OCl_2Zn = C_{20}H_{16}(CH_3)_3Cl_2N_3, H_2O + ZnCl_2$
indem sich der Farbstoff betrachten lässt als das Doppelsalz von Chlorzink mit einem Grün, welches von dem Jodgrün der HH. Hofmann und Girard $C_{20}H_{16}(CH_3)_3N_3, 2CH_3JH_2O$ nur durch die Ersetzung von Jod durch Chlor sich unterscheidet. Das Chlor kann ohne Aenderung der grünen Nüance gegen den Salpetersäurerest NO_3 ausgetauscht werden durch Digeriren mit $AgNO_3$; durch Säuren wird die grüne Lösung gelbbraun, wird aber selbst bei der Temperatur des Wasserbades selbst von Salpetersäure nicht tiefer verändert, durch grossen Wasserzusatz wird die ursprüngliche Färbung jedesmal wieder regenerirt. Das eine Molekül Wasser, das erst nach Tage langem Stehen im Vacuum weggeht, muss als Constitutionswasser

aufgefasst werden, und ergibt sich daher für das Methylaniligrün folgende Constitutionsformel:



Hr. Prof. V. Merz hat mit Hrn. Grucarevic die Versuche über die Einwirkung von aromatischen Säurechlorüren auf aromatische Kohlenwasserstoffe fortgesetzt.

α Naphtylphenylketon entsteht auch direkt aus Naphtalin und Benzoylchlorür, wenn dieses etwas Benzoesäure und Chlorphosphor enthält, daneben tritt etwas β Naphtylphenylketon auf.

Werden Naphtalin und α Naphtoylchlorür mit etwas Zink erhitzt, so bildet sich dasselbe Keton, welches aus Naphtalin und α Naphtolsäure erhalten werden kann; derselbe Körper lässt sich auch aus Quecksilberdinaphtyl und β Naphtoylchlorür darstellen; er ist daher nicht α , Dinaphtylketon sondern als $\alpha\beta$ Dinaphtylketon zu bezeichnen.

β Naphtoylchlorür und Naphtalin lieferten nach dem üblichen Verfahren ein feinnadliges Keton, welches sich durch Umkrystallisiren aus einer Chloroform-Aether-Mischung, wenn die zuerst anschliessenden Partien besonders gesammelt wurden, in einen mehr nadligen und einen mehr blättrigen Theil trennen liess. Die Schmelzpunkte lagen bei circa 125° und 164°. Auch das aus β Naphtolsäure und Naphtalin erhaltene Produkt war in 2 solche Theile zu scheiden. Die Trennung gelingt übrigens durch abgestufte Krystallisation, während das einfache Umkrystallisiren, wie früher mitgetheilt wurde, die Natur der Substanz, namentlich ihren Schmelzpunkt nicht ändert.

Hr. Prof. W. Weith hat in der Absicht Aminbasen in vereinfachter Weise darzustellen verschiedene Säureamide mit Alkoholaten reagiren lassen. Die betreffenden Versuche blieben indessen ohne den gewünschten Erfolg. So lieferte z. B. Oxamid beim Destilliren mit Natriumäthylat oder Phenolnatrium (aus Phenol und Metall) und Phenolkalium (aus Phenol und KOH) keine Spur von Aethylamin resp. Anilin, — es wurde in diesen Fällen nur Ammoniak neben Cyankalium resp. Cyannatrium erhalten. Beträchtliche Mengen von Cyankalium bilden sich beim Erhitzen von Oxamid mit Kaliumhydrat.

Auch Harnstoff lieferte mit Natriumäthylat keine Spur von Aethylamin — die einzig entstandene flüchtige Base war Ammoniak. Als Acetanilid mit Natriumphenylat destillirt wurde, entstanden unter anderem Phenyl, Anilin, Aceton und sehr geringe Mengen eines

festen krystallinischen Körper, dessen Benzollösung durch Salzsäuregas gefällt wurde, und der die Hofmann'sche Diphenylamin-Reaktion gab. Nicht günstiger war das Resultat als Sulfocarbaniid mit Natriumphenylat erhitzt wurde. Aus 30 Grm. Sulfocarbaniid konnte man nur soviel eines festen schwach basischen Körpers erhalten, dass eben die Salpeter-Salzsäure-Reaktion mit Erfolg angestellt werden konnte. Bei diesen Reactionen bilden sich somit höchstens Spuren von Diphenylamin.

Um die seitraubende Darstellung der aromatischen Schwefelharnstoffe abzukürzen, lässt Hr. Prof. Weith gleichzeitig mit Schwefelkohlenstoff als H_2S entziehendes Mittel Kaliumhydrat auf eine alkoholische Anilinlösung einwirken. Unter Anwendung von 1 Molekül KOH auf 1 Molekül Basis und überachüssigen Schwefelkohlenstoff kann die Reaction durch einstündiges Erhitzen vollendet werden; die in salzsaures Wasser gegossene alkoholische Lösung hinterlässt nach dem Wegkochen des Weingeistes Schwefelharnstoff, der durch einmaliges Umkrystallisiren rein erhalten wird; die Ausbeute ist ebenso günstig wie bei dem bis jetzt gebräuchlichen Verfahren: Anilin lieferte z. B. 80 pCt. Sulfocarbaniid von 144° Schmelzpunkt. — Ausser Sulfocarbaniid wurden nach dieser Methode die Sulfocarbtoide und das Dicarboxylsulfocarbaniid dargestellt.

Zur Ergänzung seiner bereits in diesen Berichten publicirten Mittheilung über Entschwefung der Sulfharnstoffe hat Hr. Prof. Weith nachgewiesen, dass auch Sulfocarbnaphtalid beim Erhitzen mit Kupferpulver unter andern ein Nitril und zwar, wie zu erwarten, das α Cyannaphtalin liefert. Das erhaltene Nitril wurde durch Salzsäure von mitgebildetem Naphtylamin befreit und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Die daraus durch Verseifen gewonnene α Naphtolsäure hatte den richtigen Schmelzpunkt 161° . Die Analyse ihres Calciumsalzes führte zur Formel: $(C_{11} H_7 O_2)_2 Ca + 2H_2 O$.

262. A. Henninger, aus Paris 15. Juli 1873.

Academie, Sitzung vom 23. Juni.

Hr. M. Berthelot hat die Auflösung des Chlors in Wasser und die Oxydation verschiedener Salze durch Chlor thermisch untersucht und ist dabei zu ganz unerwarteten Resultaten gelangt. Die durch das Calorimeter gefundene Auflösungswärme des Chlors ist nicht constant, sondern variirt von $+ 1.64$ bis $+ 3.77$ Cal.

Hr. Berthelot erklärt diese Thatsache, indem er annimmt, dass das Chlor das Wasser zersetzt und Salzsäure und Sauerstoffverbindungen des Chlors erzeugt. Er hat sich vergewissert, dass die Re-

sulfate nicht durch die Existenz einer allotropischen Modification des Chlors bedingt werden, und dass sie nicht der Mitwirkung des Lichtes zuzuschreiben sind.

Ähnliche Unregelmässigkeiten erscheinen bei der Oxydation von Quecksilberchlorür Hg_2Cl_2 , Zinnchlorür SnCl_2 , Eisensulfat FeSO_4 . So variirt die bei der Reaction von Chlorwasser auf Calomel entwickelte Wärmemenge zwischen $+ 16.3$ und $+ 22.8$ Cal.; bei neutralem Zinnchlorür zwischen $+ 36.5$ und $+ 39.6$ Cal. (für $\text{Cl} = 35.5$ Grm.); bei Gegenwart einer gewissen Proportion Salzsäure wird die Wärmetönung constant $= + 39.2$ Cal.

Eisensulfat verhält sich ähnlich; bei dem neutralen Salze variirt die Wärmetönung zwischen 20.44 und 28.87 Cal.; bei Gegenwart eines Moleküls Schwefelsäure ist sie constant und beträgt $+ 26.65$; endlich bei Gegenwart von $2\text{SO}_2, \text{H}_2$ erhebt sie sich auf $+ 27.39$ Cal.

Diese thermischen Variationen erklären sich durch die Annahme, dass das Chlor bei den Oxydationen der vorstehenden Salze zum Theil das Wasser zersetzt und Oxyde des Chlors erzeugt, welche nur langsam auf das Salz oxydirend einwirken. Zum (kleinsten) Theil entspringen die Unregelmässigkeiten aus der Reaction der Säuren auf die Salze der mehrsaurigen Basen.

Hr. Berthelot glaubt daher, dass die calorimetrischen Bestimmungen, welche Hr. Thomsen mit Hilfe des Chlors ausgeführt hat, mit Fehlern behaftet sind.

Die HH. Friedel und Silva berichten über die Bildung von Methylalkohol bei der Destillation des ameisensauren Calciums.

Hr. J. Ribau legt seine Arbeit über das Tereben vor; dieser inactive Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ entsteht neben Cymol $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ und hoch siedenden Kohlenwasserstoffen bei wiederholter Destillation des Terpentins mit kleinen Mengen Schwefelsäure. Ich habe darüber schon berichtet.

Hr. Bouchardat hat einige Mannitderivate genauer untersucht und besonders ihr Rotationsvermögen bestimmt. Das Mannit ist vollständig inactiv. Bei einer 35 procentigen Lösung und einer Länge von 400^{mm} konnte keine Drehung beobachtet werden, sollte dennoch ein Rotationsvermögen existiren, so ist es kleiner als $2'$; das Mannit, welches aus seinen Säureverbindungen regenerirt ist, verhält sich ebenso. Für die Mannitderivate wurden folgende Drehungsvermögen gefunden:

Mannit	{ α	$+ 6.8^\circ$
	{ β^1)	$+ 10.4^\circ$
Mannitdichlorhydrin	$- 3.7^\circ$
Mannitanmonochlorhydrin	$+ 18.7^\circ$

¹⁾ Aus Mannitanmonochlorhydrin bereitet.

Mannitanmonobromhydrin	+ 22.0°
Mannithexanitrin . . .	+ 42.2°
Mannitannitrin . . .	+ 27.2°
Mannitandiacetin . . .	+ 22.6°
Mannitantetracetin . . .	+ 23.0°
Mannithexanitrin . . .	+ 18.0°

Academie, Sitzung vom 30. Juni.

Die HH. St. Pierre und Ed. Puchot haben die Brechungscoefficienten einer Reihe isomerer Aether der Fettsäurereihe bestimmt und folgende Zahlen erhalten:

	Siedepunkt.	Dichte bei 0°.	Brechungscoefficient.
Butylpropionat	135° 7	0.893	1.3937
Propylbutyrat	135° 0	0.887	1.3972
Aethylvalerianat	135° 5	0.886	1.3981
Butylacetat	116° 5	0.905	1.3901
Methylvalerianat	117° 0	0.893	1.3981

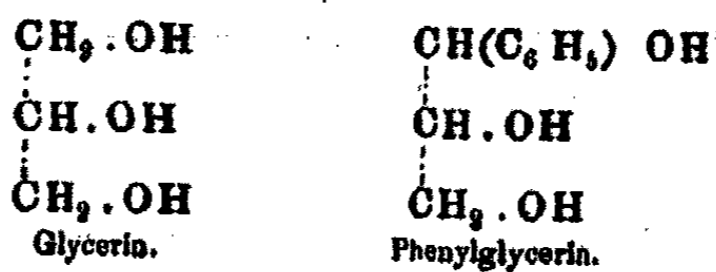
Die Coefficienten der drei ersten Aether sind nahezu gleich, ebenso die der beiden letzten; die Aether mit kleinerem Molekulargewicht (die 2 letzteren) haben einen kleineren Index als die mit grösserem Molekulargewicht (die 3 ersteren).

Hr. R. Joulin hat die Dissociation der Carbonate des Mangans und Silbers studirt. Das erste Salz fängt schon bei 70° an sich zu zersetzen, bis zu 150° nimmt die Spannung der frei gewordenen Kohlensäure zu und erreicht 215^{mm}, um von 150- 200° wieder langsam abzunehmen; endlich über 250° scheint die vollkommene Zersetzung anzufangen, denn die Spannung der Kohlensäure nimmt beständig zu und erreicht bei 300° zwei Atmosphären. Lässt man sie erkalten, so findet eine nur sehr geringe Absorption statt; hat man dagegen nur bis 200° erhitzt, so wird die Kohlensäure zum grossen Theile wieder absorhirt.

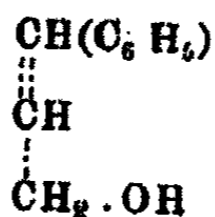
Das Silbercarbonat ergab viel weniger nette Resultate; ich kann nicht auf alle Einzelheiten der Versuche eingehen.

Die HH. Ch Friedel und R. D. Silva haben vom Aceton ausgehend die vollständige Synthese des Glycerins durchgeführt, indem sie das Aceton in Isopropylalkohol verwandelten, aus diesem mittelst Chlorzink Propylen darstellten und dasselbe mit Chlorjod vereinigten. Aus dem Chlorjodpropylen wurde mittelst Chlor bei Gegenwart von Wasser Chlorpropylen bereitet, dieses durch Chlorjod bei 140° in Trichlorhydrin verwandelt und endlich letzteres bei 180° verseift. Das erhaltene Produkt besass die Eigenschaften des Glycerins.

Hr. E. Grimaux hat den ersten aromatischen dreiatomigen Alkohol dargestellt, den man als Phenylglycerin betrachten kann,



Er hat demselben den Namen Stycerin beigelegt.
 Hr. Grimaux geht dabei von dem Styron (Phenylallylalkohol)



aus, verbindet dasselbe direct mit 2 Atomen Brom und erhält so das Bibromid $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{O}$ oder Stycerindibromhydrin, welches er mit Wasser bei 100° oder besser mit essigsaurem Silber und Wasser verseift. Das Stycerin, welches noch nicht in ganz reinem Zustande erhalten worden, bildet eine dicke, gelbliche, in Wasser lösliche Masse.

Hr. Grimaux hat eine Reihe Aether des neuen Alkohols untersucht.

Stycerindibromhydrin $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br} \dots \text{CHBr} \dots \text{CH}_2\text{OH}$ bildet farblose glänzende Blätter oder zu Gruppen vereinigte feine Nadeln, bei 74° schmelzen und sich leicht in Alkohol und Aether lösen.

Stycerinacetodibromhydrin

$\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br} \dots \text{CHBr} \dots \text{CH}_2 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5\text{O}$
 bildet schöne, schiefe, bei $85-86^\circ$ schmelzende Prismen. Stycerintribromhydrin $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br} \dots \text{CHBr} \dots \text{CH}_2\text{Br}$ stellt kleine glänzende Nadeln dar, welche bei 124° schmelzen und in Alkohol und Aether schwer löslich sind.

Stycerinchlorodibromhydrin

$\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Br} \dots \text{CHBr} \dots \text{CH}_2\text{Br}$
 bildet durchsichtige, perlmutterglänzende, bei $69^\circ.5$ schmelzende Blätter. Das Triacetin scheint nicht zu krystallisiren.

Hr. Loiseau legt der Academie eine Notiz über die Bestimmung des Traubenzuckers mittelst der Fehling'schen Kupferlösung vor. Es hat danach der Gehalt der Lösung an Natron einen bedeutenden Einfluss auf das Resultat, besonders wenn die Bestimmung eine gewisse Zeit erfordert. Nach Hrn. Loiseau fällt sie zu hoch aus, wenn die Flüssigkeit zu reich an Natron ist, da in diesem Falle die entfärbte Lösung sich nach Kurzem wieder blau färbt (Oxydation an der Luft?). Man kann diesem Uebelstande abhelfen, indem man die Lösung hinreichend verdünnt und möglichst rasch operirt.

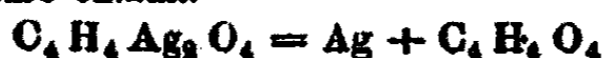
Hr. E. Jaquemin hat beobachtet, dass ein Gemenge von Anilin und Phenol sich durch unterchlorigsaures Natrium sehr intensiv blau

färbt, und dass die erhaltene Farbe durch Säuren in Roth übergeht und durch Ammoniak wieder erzeugt wird. Der Verfasser giebt dem blauen Farbstoff, den er nicht isolirt hat, und über den er keine weitere Angaben macht, den Namen Erythrophensäure.

Hr. P. J von bereitet ein krystallisirtes Quecksilberjodür Hg_2I_2 , indem er in einem geschlossenen Gefässe Quecksilber mit der berechnenden Menge Jod im Sandbade auf 250° erhitzt. Der obere Theil des Gefässes bedeckt sich nach und nach mit schönen rothen Krystallen, welche beim Erkalten eine gelbe Farbe annehmen. Dieselben gehören dem rhombischen Systeme an. Bei 70° fangen sie schon an, roth zu werden und bei 220° sind sie schön granatroth; sie können bei dieser Temperatur unzersetzt sublimirt werden. Höher erhitzt schmelzen sie zu einer schwarzen Flüssigkeit bei 290° und sieden bei 310° . Erhitzt man die Krystalle rasch, so scheidet sich Quecksilber ab unter gleichzeitiger Bildung eines hellgelben Sublimats, welches 58 pCt. Hg, 40 pCt. I und 2 pCt. O enthält und ein Oxyjodid zu sein scheint.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 4. Juli.

Hr. E. Bourgoin hat die Zersetzung des bernsteinsäuren Silbers in der Hitze studirt und dabei Krystalle von Bernsteinsäure (Wöhler war zu demselben Resultat beim Erhitzen des Salzes im Wasserstoffstrom gelangt) und eine gelbliche Flüssigkeit erhalten, welche hauptsächlich Maleinsäure enthält.



In der Retorte bleibt kohlenhaltiges Silber als Rückstand.

Hr. Riban berichtet über das Terphen und die HH. Friedel und Silva über die vollständige Synthese des Glycerins (siehe oben).

Die HH. Ch. Froté und D. Tommasi haben durch Einwirkung von Chlorbenzyl auf Naphtylamin bei Gegenwart einer geringen Menge Zinkstaub, Benzylnaphtylamin (C_{10}H_7) (C_7H_7) NH (vielleicht auch C_{10}H_8 (C_7H_7) NH_2 [?]) dargestellt. Dasselbe bildet eine braune, unkrystallisirbare, in Alkohol und Aether lösliche Masse, die bei $66-67^\circ$ schmilzt. Rauchende Salpetersäure verwandelt es in ein gelbes Nitroprodukt.

Hr. Schützenberger theilt der Gesellschaft die Abänderungen, welche er an seinem Verfahren der Sauerstoffbestimmung angebracht hat, mit. Ich habe darüber schon in einer meiner letzten Correspondenzen berichtet.

Académie Sitzung vom 7. Juli.

Hr. Berthelot giebt in einer umfangreichen Abhandlung Bestimmungen der Auflösungs- und Bildungswärmen einer sehr bedeutenden Anzahl von Salzen aus den Gruppen der Formate, Acetate, Benzoate,

Picrate, Nitrate, Chloride, Bromide, Jodide, Cyanide, Sulfate, Oxalate, Carbonate, Tartrate, und berechnet die Bildungswärmen der Salze im festen Zustande, um eine grössere Einheit bei den Vergleichen herbeizuführen. Er leitet hieraus interessante Schlüsse ab, welche leider keinen Auszug erlauben.

Die HH. Friedel und Silva berichten über die bei der Oxydation des Pinacolins entstehende Säure, die Pivalinsäure (siehe letzten Bericht) und Hr. Bourgois über die Ueberführung der Bernstein-säure in Maseinsäure (siehe oben).

Die HH. Champion und Tallet vergleichen die Zersetzung der explosiven Körper mit der Krystallisation der übersättigten Lösungen und führen mehrere Versuche an, welche berechtigen, diese Parallele zu ziehen.

263. E. Gerstl, aus London den 12. Juli.

Dem jüngsten Hefte der „*Proceedings of the Royal Society*“ entnehme ich die folgenden Notizen:

„Ueber die Condensation einer Mischung von Luft und Dampf auf kalten Flächen,“ von O. Reynolds. Eine Reihe von Versuchen wurde angestellt, um zu erfahren, in wie fern die Gegenwart einer kleinen Menge Luft die Fähigkeit einer kalten Oberfläche, Dampf zu condensiren, beeinflusst. Die Experimente — deren nähere Beschreibung zu lang für die Wiedergabe hier ist — wurden von Hrn. Pasley in Manchester ausgeführt und lassen sich in den folgenden Punkten resumiren:

1. Die Gegenwart einer kleinen Menge Luft in Wasserdampf verzögert die Verdichtung desselben auf einer kalten Fläche sehr bedeutend; in der That scheint die Condensationsfähigkeit reinen Dampfes bloß von der Wärmeleitungsfähigkeit der condensirenden Oberfläche abzuhängen.

2. In Folge dieser Wirkung der Luft nimmt die Grösse des Flächen-Condensators einer Dampfmaschine mit der Menge der dem Dampf beigemengten Luft zu.

3. Durch das Vermengen von Luft mit Dampf, bevor dieser zur Benutzung kommt, kann die Condensation vermindert und dadurch die Wirksamkeit einer Maschine vermehrt werden.

4. Man erhält die nahezu grösstmögliche Wirkung, wenn der Druck der Luft $\frac{1}{16}$ von dem des Dampfes beträgt, oder, wenn etwa 2 Cubikfuss Luft (auf gewöhnlichen Atmosphärendruck und 15° C. berechnet) in 1 Pfund Dampf zugegen ist.

Verfasser bemerkt zum Schlusse, dass die Verminderung der Condensationsfähigkeit eines Dampfes, dem Luft zugemischt worden ist, bereits von Dr. Siemens in richtiger Weise erklärt wurde.

„Ueber die directe Synthese des Ammoniaks,“ von W. F. Donkin. Eine Mischung von etwa 3 Volumtheilen Wasserstoff und 1 Stickstoff wurde durch einen Siemens'schen Inductionsapparat geleitet und das austretende Gas in verdünnter Salzsäure aufgefangen. Nachdem ungefähr ein halber Litre des Gasgemenges durch den Apparat passirt war, wurde die Salzsäure mittelst Nessler's Probe auf Ammoniak geprüft und zeigte deutliche Reaction für die Gegenwart desselben.

Grosse Vorsicht war ausgeübt worden um das Gasgemenge, bevor es in den Inductionsapparat gelangte, frei von Sauerstoff und Feuchtigkeit zu machen, und ebenso wurde der Apparat, bevor er mit der Electricitätsquelle verbunden wurde, und das die Salzsäure enthaltende Gefäss durch Auswaschen mit Wasserstoff und dann mit $\frac{1}{2}$ Litre des Gasgemenges von Sauerstoff befreit.

„Ueber die Wirkung von Druck auf die Spektren von Gasen,“ von Stearn und Lee. Die Verfasser behaupten, dass die von Plücker und Hittorf, Frankland und Lockyer und Anderen beobachteten Veränderungen in den Spectren von Stickstoff, und Wasserstoff u. s. w. nicht bloss von Verschiedenheit im Druck abhängen. Bei Einschalten einer Leydenerflasche in den Strom wurde bemerkt, dass die Intensität der Ladung der Flasche mit gewissen Veränderungen in den Linien von Stickstoff und Wasserstoff in Verbindung steht.

„Ueber die Wirkung von Licht auf die elektrische Widerstandsfähigkeit des Seleniums“ von Sale. Verfasser bekräftigt die Beobachtungen von W. Smith ¹⁾ und fügt hinzu, dass es nicht die actinischen, sondern die rothen Strahlen — nahe dem Orte des Maximums der Wärmestralen — sind, welche die Veränderung im Selenium hervorrufen.

Norman Lockyer hat die Spektren der Haloidverbindungen mehrerer Elemente, und auch die einiger Legirungen mappirt. Ich muss bezüglich der Ergebnisse, zu denen er gelangte, auf die Originalmittheilung verweisen.

Major Ross veröffentlicht eine längere Untersuchung des „Jeypoorit,“ eines in der ostindischen Provinz Jeypoor sich vorfindenden Sulfo-Arsenides. Die folgende quantitative Analyse wurde nach der von ihm gegebenen pyrologischen Methode ausgeführt: Cobaltoxyd: 82, Antimonoxyd: 7, Arsenoxyd: 6, Schwefel: 5.

Die in meinem vorigen Berichte erwähnte Arbeit von Armstrong und Field ist über die Natur und einige Abkömmlinge des Steinkohlentheercresols. Verfasser beabsichtigen die Haloid-Nitro-Derivate der Cresole darzustellen, um sie mit den aus Phenol erhaltenen

¹⁾ Diese Berichte VI. 204.

homologen Verbindungen zu vergleichen. Das Verfahren, das sie zur Erforschung der Natur des Steinkohlentheercresols anwenden, ist das folgende: Rohes, zwischen 190° und 205° siedendes Cresol wird mit dem gleichen Gewichte Schwefelsäure für einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und das entstandene Produkt, nach Entfernen der überschüssigen Säure, mit kohlensaurem Kali neutralisirt. Durch fractionirte Krystallisation können drei verschiedene Kalisalze von einander getrennt werden, welche allem Anschein nach Cresolsulfosalze sind. Das am wenigsten lösliche, welches 2 Moleküle Krystallwasser enthält liefert ein schwer lösliches, basisches Barytsalz und ist wahrscheinlich mit dem α -cresolsauren Kali von Engelhardt und Lutschinoff identisch. Von den zwei anderen, welche beide in Wasser sehr leicht löslich sind, enthält das eine 1 Molekül Krystallwasser, wogegen das andere wasserfrei ist; keines derselben giebt mit Chlorbarium oder Barytwasser Niederschläge.

Aus den drei Salzen gelingt es leicht durch Behandlung mit Salpetersäure die entsprechenden Mononitro-Cresolsulfate zu erhalten, aus denen dann durch Einwirkung von Brom die Dibrom-Nitrocresole sich darstellen lassen.

Erwärmt man das aus dem α -cresolsulfosauren Kali dargestellte Nitrosalz mit Salpetersäure, so wird ein prächtig rothes, bei ungefähr 82° schmelzendes, Kali-, Natron- und Silbersalze lieferndes Dinitrocresol erhalten. Verfasser vermuthen, dass dieser Körper mit dem, von Beilstein und Kreuzler und später auch von Martius und Wichelhaus bereiteten, Dinitrocresol identisch sei.

Aus dem 1 Molekül Krystallwasser enthaltenden, Kali-Cresolsulfat wird in gleicher Weise ein isomeres, bei 85.5° schmelzendes, Dinitrocresol erhalten; es liefert charakteristische, dunkel orangegelbe Kali- und Silbersalze.

Das dritte Nitro-Sulfosalz hat bisher kein Dinitrocresol ergeben, wohl aber bei Behandlung mit salpetersaurem Kali und Schwefelsäure ein schön krystallisirtes dinitrocresolsulfosaures Kali, welches seinerseits in Bromdinitrocresol übergeführt werden kann.

Die Verfasser haben das rohe Cresol, auch mit verdünnter Salpetersäure behandelt und aus dem Produkte durch Destillation im Wasserdampfstrom ein gelbes Oel erhalten, welches durch weitere Einwirkung der Salpetersäure, — wobei eine äusserst heftige Reaktion stattfindet — ein Dinitrocresol liefert. Es ist mit dem aus dem α -cresolsulfosauren Salze dargestellten identisch und scheint das genaue Analogon des β -Dinitrophenols zu sein. Aus der nach dem Destilliren im Dampfstrom zurückbleibenden schwarzen Masse hat sich bis jetzt nichts extrahiren lassen.

Die Präparation des Kupfer-Zink-Elementes von Gladstone und Tribe ist bereits in der ersten Mittheilung über diesen Gegenstand (diese

Berichte VI, 100) beschrieben worden. Da aber einige Experimentatoren Schwierigkeiten in dieser Beziehung gehabt zu haben scheinen, so geben Verfasser diesmal Ausführliches über die Bereitung und Anwendung desselben. Zinkfolie wird in unregelmässiger Weise geballt und dann in Stücke gerissen, um sie in ein Kölbchen zu bringen. Hier übergiesst man das Zink mit einer nicht zu kräftigen Kupfervitriollösung, wäscht sorgfältig das gebildete Zinkvitriol mit Wasser aus, spült mit absolutem Alkohol und Aether, die beide sehr rein sein müssen, nach, und trocknet unter gelindem Erwärmen in einem Kohlensäurestrom. Die Wärme darf nur bis zum Weichwerden des Zinkes, nicht aber bis zum Schmelzen desselben gebracht werden. Die Metallmasse wird hierauf sachte auf den Boden des Kolbens gedrückt.

Es wurde körniges Zink anstat. Folie versucht, allein es fand sich, dass es bei gleichem Gewicht nur etwa halb so wirksam als Folie war. Es ist dies unzweifelhaft auf Rechnung der geringern Oberfläche, die das Metall in körnigem Zustande darbietet, zu setzen. In den angeführten Experimenten wurde jedesmal auf 5 CC. Jodid ungefähr 9 Grm., Zinkfolie mit einer Oberfläche (beide Seiten gerechnet) von etwa 520 \square C. benutzt.

Das Zink enthielt 0.95 pCt. Blei; ob dies günstig oder nicht auf die Reaktion sei, ist bisher noch nicht bestimmt worden.

264. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

1265. E. A. Cowper, London. „Papierbrei-Bereitung.“

Datirt 27. April 1872.

Es handelt sich in diesem Prozesse um die bessere Verwendung der im Kochen von Holzfaser mit Alkallilauge erforderlichen Hitze. Die zum Heitzen des Kochcylinders dienende Flamme passiert, bevor sie den Kessel erreicht, ein gitterartig arrangirtes, mit Wasser gefülltes Röhrensystem; das erwärmte Wasser dient zum Anmachen der Lauge. Der Inhalt der Cylinder wird, wenn zu weiterer Bearbeitung fertig, durch ein Röhrensystem entladen, durch welches die Hitze an umgebendes Wasser abgegeben wird.

Das Einschalten des Röhrgitters zwischen Flamme und Kessel schützt den Letzteren gegen übergrosse Hitze und bewahrt so den Kesselinhalt vor Anbrennen. Das Erwärmen der Lauge durch diese ersparte Hitze, vor ihrem Eintritt in den Cylinder, bezweckt eine weitere Ersparnis an Wärme.

1267. H. J. Smith, Glasgow. „Behandlung von Erzen.“

Datirt 27. April 1872. P. P.

Die gepulverten Erze werden mit Chloriden gemengt erhitzt, die entstandenen Chloride werden durch Anlaugen in Lösung gebracht, und aus diesen werden die entsprechenden Oxyde durch Zusatz von Kalk, Magnesia oder Baryt niedergeschlagen. Enthalten die Erze keinen Schwefel, so muss welcher zugesetzt werden.

VI/II/14

1279. H. Highton, Putney bei London. „Isolirmaterial.“

Datirt 29. April 1872. P. P.

Die Drähte werden, nachdem sie den Guttapercha-Ueberzug erhalten haben, mit einer Paraffinlösung behandelt.

1286. H. Myers, Liverpool. „Bindemittel für vulcanisirten Kautschuk.“

Datirt 30. April 1872. P. P.

8 Theile Stockholm-Fech,
 3 - amerikanisches Harz,
 6 - Terpentinöl,
 6 - Flaschenkautschuk
 und 12 - Steinöl

werden unter gelindem Erwärmen mit einander zusammengerührt und, sollte die Mischung für gewisse Zwecke zu dünn sein, mit etwas mehr Terpentinöl versetzt.

Die zusammensetzenden Flächen werden, bevor man sie mit diesem Bindemittel bestreicht, mit Bimstein oder Schmirgel rauh gerieben.

1293. C. Duff, London. „Papierbrei aus Bambusröhren.“

Datirt 30. April 1872.

Die Stäbe werden zerquetscht, mittelst Fluorwasserstoffsäure von ihrer Kieselsäure befreit und in einer auf je eine Tonne Rohmaterials aus 2 Gewichtstheilen Aetzatron, 1 Kalk und 15 Wasser bestehenden Mischung 6 bis 8 Stunden lang unter einem Drucke von 60—100 Pfund auf den Quadratzoll gekocht. Man wäscht den rohen Brei hierauf mit heissem Wasser (dem etwas Fluorwasserstoffsäure zugesetzt werden mag) aus, bleicht und vollendet die Ueberführung in Brei.

Der so dargestellte Brei kann auch zu Gespinnsten, anstatt zu Papier, verwendet werden. Zu diesem Zwecke wird der Brei in hydraulischen Pressen seines Wassers beraubt, die trockene Masse durch Walzwerke passirt und schliesslich durch Kardätschen zerfasert und so verspinbar gemacht.

1302. J. H. Johnson, London. (Für G. F. Wilson, Providence, Rhode Island, V. St.) „Stahlfabrication.“

Datirt 30. April 1872.

Das Verfahren ist eine Modifikation des Bessemerprocesses, und besteht die Modifikation in der Verbindung des Schmelzherdes mit dem Converter, wodurch die geschmolzene Metallmasse schneller und mit geringerem Kraftaufwande von dem Herde in die Birne gelangt.

1307. L. Bradley, Rotterdam und London. „Bereitung von Cement.“

Datirt 1. Mai 1872.

Als guter, leicht erhärtender hydraulischer Cement wird folgende Mischung angegeben:

Silicate (Thon, Eisen, Kalk, Magnesia)	10
Braunstein	5
Bitumen	40
Asphalt	25
Rückstände von Steinkohlendestillation	20

Die Silicate werden zuerst mit dem Braunstein zusammengeschmolzen, die geschmolzene Masse — die Schwefel, Phosphor und Kohlensäure verloren haben muss — wird in kaltes Wasser gegossen, die festgewordene Substanz wird pulverisirt, und dieses Pulver wird mit den übrigen Materialien in einer auf 100° erhitzten Mühle (um alle Feuchtigkeit wegzujagen) zusammengerieben. Der so gewonnene Cement wird in Blöcke geformt und erkalten gelassen. Die Blöcke werden durch Hitze wieder flüssig gemacht, wenn man den Cement in Verwendung nimmt.

Cemente für gewisse Zwecke erhalten einen Zusatz von 6 bis 8 pCt. Petroleum.

1312. F. A. Gatty, Accrington, Engl. „Kattendruck.“

Datirt 1. Mai 1872.

Zweck des Verfahrens ist ein schönes Chromgelb auf Alizarinroth zu erzeugen. Der Process eignet sich eben so gut für rohes Baumwollzeug als für solches, das nach der, im Türkischroth-Färben üblichen Weise gefärbt worden ist.

Das Zeug wird mit einer Lösung von Bleiacetat — 1½ Pfund Salz auf die Gallone Wassers — getränkt, getrocknet und mit Krapproth bedruckt. Dieses Roth besteht aus Krappauszug oder künstlichem Alizarin, einer Thonerdebeize und Essigsäure mit Stärkekleister verdickt; die Proportionen variiren je nach der gewünschten Nüance u. s. w. Das bedruckte Zeug wird ein bis anderthalb Stunden lang mit Dampf behandelt, dann für etwa zwei Tage altern gelassen, nachher durch eine Lösung von dichromsaurem Kali — 8 Unzen Salz auf die Gallone Wasser — passirt und abschliesslich in einer schwächeren Lösung desselben Salzes ungefähr zehn Minuten umgeschwenkt. Der Process endigt mit Auswaschen und Schönen mit Seife.

Die Specification giebt einige Variationen zu obigem Verfahren an. So z. B. kann das Tränken mit Bleiacetatlösung nach dem Türkischroth-Färben stattfinden, oder das Färben kann zu gleicher Zeit mit dem Auftragen des Bleisalzes vorgenommen werden.

1327. T. Christy, London. (Für A. Bobrownicki, Paris.) „Behandlung ammoniakhaltiger Wasser.“

Datirt 2. Mai 1872.

Aus Gaswerken, Cloaken u. s. w. stammende, Ammoniak und andere Stickstoffkörper enthaltende Wasser werden angesäuert und dann mit einer Lösung von Fluorsilicium, Chlorsilicium, Kieselfluorwasserstoffsäure, oder einem alkalischen Silicate vermengt. Die Siliciumverbindung reißt suspendirte und gelöste Körper nieder und liefert sie somit in festem oder halbfestem Zustande. Der entstehende Niederschlag, vom Patenthaber „Silicod“ genannt, bildet das Rohmaterial, aus welchem nach bekannter Weise Ammoniaksalze gewonnen werden.

1330. F. Finlay, Peckham bei London. „Verwendung von Asphalt.“

Datirt 2. Mai 1872.

Das hier patentirte Verfahren besteht im Ueberziehen von Eisen, Zink, Holz, Stein, Schiefer, Leinwand, Papier, Leder und was es sonst noch in der Welt geben mag, mit Pech oder Theer und sodann mit Asphalt.

1342. R. B. Stephens, Eastmeon, Engl. „Milch-Condensations-Apparat.“

Datirt 3. Mai 1872.

Eine Anzahl von Pfannen, wird vertikal so arrangirt, dass jede etwas über dem Rand der nächst untern steht. Die einzelnen Gefässe werden durch Dampf führende Röhren erhitzt, und befinden sich während des Eindickens der Milch in sanfter Oscillation in solcher Weise, dass während eine obere Pfanne sich neigt und so ihren Inhalt theilweise entleert, die entsprechende untere horizontal verbleibt.

1347. T. J. Denne und A. Hentschel, London. „Druck und Färben von Geweben.“

Datirt 3. Mai 1872.

Zum Dickmachen der zu Druck zu verwendenden Farben wird eine mit Glycerin versetzte Lösung von Casein oder Lactarin in ammoniakalischem Wasser vorgeschlagen. Das bedruckte Zeug wird nach dem Trocknen einige Minuten lang in Alaunlösung oder schwacher Essigsäure gebadet, wieder getrocknet, ausgewaschen und mit Seife geschönt.

Ähnlich ist das Verfahren beim Färben.

1348. T. J. Denne und A. Hentschel, London. „Behandlung von Leder.“

Datirt 8. Mai 1872.

Die obenbeschriebene Mischung von Glycerin und Cascinolösung wird von den Patentbesitzern zum Bestreichen, und wenn mit Farben versetzt, zum Färben von Leder verwendet. Zusatz von Alaun oder Kalibichromat macht den Ueberzug wasserdicht.

1352. H. E. Newton, London. (Für J. Anderson, New-York.) „Material für Drainage-Röhren.“

Datirt 5. Mai 1872.

Erhitzter Sand wird in geschmolzenes, auf 150° gebrachtes Harz eingeührt; der Mischung setzt man erhitzten feuerfesten Thon, und nachher gleichfalls erhitzten gelöschten Kalk zu. Das Ganze wird wohl zusammengerührt und in die geeignete Form (Röhren u. s. w.) gebracht.

Der Vortheil dieses Materials besteht darin, dass es höherer Temperatur (heissen Wassers z. B.) besser widersteht als das in gewöhnlicher Weise aus Sand, Thon und Harz gefertigte.

Als beste Mischungsverhältnisse werden angegeben:

Sand	72
Keuerthon	14
Harz	12
Kalk	1 bis 1.

Statt Kalk mag Baryt, Strontian oder Magnesia genommen werden, — alle drei bilden mit dem Harz Verbindungen, die, wie das Kalk-Harz, Wärmeinflüsse gut vertragen.

265. Titelübersicht der in den neuesten chemischen Journalen veröffentlichten Aufsätze (6—20. Juli).

I. Neues Repertorium der Pharmacie.

(Bd. XXII. 6.)

- Falck, F. Toxicologische Studien über das Hydrocotarnin.
 Bins. Ueber die Wirkungen des Eucalyptols.
 Ibid. Zur Geschichte des Eucalyptus globulus.
 Vogel, Aug. Ueber den Einfluss absoluten Alkohols auf einige chemische Reactionen.
 Struve, Heinr. Ueber die Einwirkung des activen Sauerstoffs auf Pyrogallussäure.
 Ibid. Ueber die saure Reaction des Chloralhydrats.
 Zettnow, Emil. Methode für eine schnelle Austrocknung von Flaschen, Röhren etc., sowie für eine bequeme Verbindung weiter Röhren mit engen.
 Ziegler, E. Ueber das Verhalten des Campheroyms im thierischen Organismus.

II. Bulletin de la Société chimique de Paris.

(Tom. XX. 1.)

- Lamy. Mémoire sur l'action de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène, en présence de certains composés métalliques, pour obtenir un courant continu de chlore (procédé Deacon).
 Warts, Ad. Nouvelles recherches sur l'aldol.
 Schützenberger, P. et de Lalande, E. Note sur un procédé nouveau de teinture et d'impression, au moyen de l'indigo.
 Gal, H. 1) Recherches sur le chlorure, le bromure et l'iode de trichloroacétyle.
 2) Sur une base isomère de la pipéridine et sur les dérivés nitrés des carbures d'hydrogène de la formule $C_{2n}H_{2n}$.

Boucharlat, G. Du pouvoir rotatoire spécifique de la quinine et de la cinchonine.
Tommasi. Sur les dérivés acides de la naphtylamine.

Tom. XX. 2. (Juillet 20.)

Crafts. Dosage de l'acide ferrique.
Berthelot. Constitution des solutions alcalines.
Widman. Sels ammoniacaux d'argent.
Pajkai. Combinaisons du zirconium.
Proté et Tommasi. Action du chlorure de benzyle sur la naphtylamine.
Jacquemin. Action du phénol sur l'aniline (acide érythrophénique).
Bourgoin. Transformation de l'acide succinique en acide malique.
Pruvier. Ethylacétyline.
Lalande et Prudhomme. Nouveau mode de production du chlore.

III. Polytechnisches Journal von Dingler.

Band 208. 5.

Troost, L. und Hautefeuille, P. Untersuchungen über die Auflösung der Gase im Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen.
Leibius, Ad. Ueber die Gewinnung des Goldes, welches beim Affiniren dieses Metalles mit Chlorgas in das Chlor Silber übergeht.
Behrens, E. A. Ueber Steinkohlentheer und Steinkohlentheerpech.
Ulex, G. L. Ueber Bestimmung des Alkohols im Fuselöl.
Heintz, Arn. Ueber Athmung und Binnenluft der Zuckerrüben.
Terne, Bruno. Eine ergiebige Quelle für Ammoniaksalze.
Ueber Entfernung der städtischen Abfallstoffe.

IV. Moniteur scientifique.

(Juillet 1878.)

Joullie. Etude sur le dosage de l'acide phosphorique dans tous les produits qui intéressent l'agriculture et la physiologie.
Reimer, A. Etudes sur la théorie du dommage Eruptoi du dainin pour la clarification de la bière.
Dragendorff. Du phosphore.
Schutzenberger et Delalande, F. Sur un nouveau procédé de teinture et d'impression au moyen de l'indigo.

V. Sitzungsberichte der K. B. Academie der Wissenschaften zu München.

(1878. Heft 1.)

Vogel. Ueber das Verhalten der Milch zum Lakmusfarbstoff.
Bestz. Ueber die Rolle, welche die Hyperoxyde in der Voltaschen Kette spielen.

VI. Comptes rendus.

(No. 24 und 25.)

Berthelot. Sur la chaleur de combustion de l'acide formique.
Peligot, Eug. Sur les alliges employés pour la fabrication des monnaies d'or.
D'Abadie. Observations relatives à la Communication précédente de M. Peligot.
Merget. Recherches photochimiques sur l'emploi des gaz comme révélateurs, et sur l'influence des conditions physiques au point de vue de la sensibilisation.
Gal, H. Recherches sur l'essence d'Alangilan (Unona odoratissima).
Béchamp, A. Faits pour servir à l'histoire de la constitution histologique et de la fonction chimique de la glairine de Mollity.
Pellet, H. Dosage de l'azote total contenu dans les engrais.
Quinquaud. Sur un procédé de dosage de l'hémoglobine dans le sang.
Lauth, Ch. et Baubigny, Contenu d'un pli cacheté, concernant un nouveau procédé de préparation des verts d'aniline, dits verts-lumière.

Chevrel. Deuxième Note sur le guano.
Berthelot. Recherches sur le chlore et sur ses composés.
Petzold, C. et Silva, R. D. Sur la production de l'alcool méthylique dans la
distillation du formiate de chaux.
Riban. Sur le térbène.
Bonchardat, G. De la production du pouvoir rotatoire dans les dérivés neutres
de la mannite.

Berichtigungen:

No. 11. Seite 701, Zeile 11 u. 12 v. o. lies: „NO²H“ statt: „SO⁴H“.
- - 712, - 8 v. u. lies: „4970“ statt: „4970“.
No. 12. - 642, - 11 v. o. lies: „Potsche“ statt: „Soda“.

Nächste Sitzung: Montag, 28. Juli.

Sitzung vom 28. Juli 1873.

Präsident: Hr. Liebreich.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Der Präsident machte der Versammlung die schmerzliche Anzeige von dem Tode ihres ausgezeichneten Mitgliedes und Vicepräsidenten Hrn. Gustav Rose. Einem kurzen Ueberblick über das Leben und die Arbeiten des berühmten Verstorbenen reihte er die Hoffnung an, dass von berufener Feder ein ausführlicher Nekrolog desselben in den Berichten erscheinen werde. Er forderte die Anwesenden auf, das Andenken Gustav Rose's durch Erheben von ihren Sitzen zu ehren. Dies geschieht.

Gewählt werden:

1) als einheimisches Mitglied:

Hr. R. Kade, Elisabethufer 35;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Adolf Böhringer, stud. chem. in Bonn, Sternstr. 55,

Dr. Rudolf Müller in Bonn, Meckenheimerstr. 69 part.,

Dr. Donato Tommasi in Paris, Avenue de l'Alma 69,

Thomas Wills, Assistent an der Royal-Institution, London,
Albemarle St. W.,

Heinrich Struve in Tiflis,

Dr. Oskar Brenken, Assistent am Chem. Laborat. des
Polytechn. in Karlsruhe,

Prof. Dr. Paul Liechti in Aarau (Schweiz),

Dr. Paul Hässelbarth in Karlsruhe,

Prof. Dr. G. Wunder in Chemnitz,

Prof. Dr. Bronislaus Radziszewsky in Lemberg,

Fabrikbesitzer Böddinghaus in Elberfeld.

Dr. Schindling in Elberfeld.

Hr. Oppenheim legt im Auftrage von Hrn. Heinrich Baumhauer einen photographischen Abdruck des von diesem auf S. 562 dieses Jahrgangs der Berichte besprochenen spiralförmig gezeichneten

Systems der chemischen Elemente vor. Der Abdruck circulirt unter den Anwesenden und wird darauf dem Bibliothekar zur Aufbewahrung übergeben.

Für die Bibliothek sind folgende Zeitschriften im Austausch eingegangen:

- 1) Jahrbuch der K. K. geolog. Reichsanstalt zu Wien. 1873. Januar—März.
- 2) Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt zu Wie.. No. 9. Ferner auf Wunsch des Bibliothekars nachträgt. 1870. No. 1—4, 11 und 1871. No. 11.
- 3) Deutsche Industrieszeitung. No. 29, 30.
- 4) Chemisches Centralblatt. No. 25, 26.
- 5) *Revue scientifique*. No. 3, 4.
- 6) *Bulletin de la Société chimique de Paris*. XX. No. 2.
- 7) *American Chemist*. 1873. June.
- 8) *Annalen der Chemie u. Pharm.* Bd. 168. 1.
- 9) *Revue hebdomadaire*. 1873. No. 50. 1873. No. 26.
- 10) *Annalen der Landwirtschaft*. No. 58, 59.
- 11) *Archives des sciences phys. et nat.* Juillet.
- 12) *Journal of the Chemical Society*. July 1873.

Durch Kauf:

- 1) *Dingier's polytechnisches Journal*. Bd. 208. 6.
- 2) *Comptes rendus*. 25.

Mittheilungen.

266. A. Borodin: Ueber einen neuen Abkömmling des Valerals.
(Eingegangen am 18. Juli, vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In der Sitzung der Russ. Chem. Gesellschaft zu St. Petersburg vom 4. Mai 1872 habe ich berichtet, dass ich, durch Einwirkung von festem Kali auf Valeral und Oenanthol bei 0°, — polymere Verbindungen der entsprechenden Aldehyde erhalten habe. Nach ihren physikalischen Eigenschaften und dem Verhalten in der Hitze — müssen die Körper dem Würtz'schen Aldol an die Seite gestellt werden. Es sind farblose, sehr dicke und zähe Flüssigkeiten, welche beim Erhitzen leicht unter Wasserverlust in entsprechende Condensationsprodukte übergehen. Die dem Valeral polymere Verbindung giebt dabei — ein Aldehyd $C_{10}H_{18}O$ und einen neutralen Körper $C_{20}H_{38}O_3$; die dem Oenanthol polymere — entsprechende Condensationsprodukte $C_{14}H_{26}O$ und $C_{28}H_{54}O_3$. Sie unterscheiden sich von dem Würtz'schen Aldol aber in der Beziehung, dass das letztere, nach Würtz's Angabe, sich glatt in Wasser und den entsprechenden condensirten Aldehyd, (Crotonaldehyd) spaltet, während die von mir erhaltenen Verbindungen beim Erhitzen dabei auch noch die ursprünglichen Aldehyde, aus denen sie entstanden sind, erzeugen. Dieser

Unterschied ist aber kein wesentlicher, da ich ein ähnliches Verhalten auch beim gewöhnlichen Aldol beobachtet habe. Namentlich das von mir (unabhängig von Würtz und fast gleichzeitig) erhaltene, mit dem Aldol offenbar identische Condensationsprodukt des gewöhnlichen Aldehyd¹⁾ — lieferte bei der Destillation sehr viel vom letzteren. Woran dieser Unterschied liegen mag, lasse ich unentschieden; denn ich habe meine nur eben angefangenen Versuche mit dem Aldol, nach der Veröffentlichung der bedeutend weiter vorgeschrittenen schönen Untersuchungen von Würtz, nicht fortgesetzt.

Ich will nun jetzt noch über einige Punkte berichten, in welchen die von mir erhaltenen polymeren Verbindungen dem Aldol ähnlich sind. Würtz giebt an (diese Ber. VI, 676), dass das Aldol, bei 60° im Luftstrome erhitzt, Wasser verliert und so dick wird, dass es beim Erkalten vollständig fest ist.

Etwas Aehnliches habe ich auch bei meinem aus Valeral erhaltenen Polymeren beobachtet. Beim Abdampfen der ätherischen Lösung des Körpers einfach an der Luft, ist der Rückstand zuweilen so zähe, dass er, dem Ansehen nach, fest erscheint.

Berner berichtet Würtz, dass sein Aldol mit der Zeit eine Veränderung erleidet und nach und nach farblose Krystalle absetzt, während der nicht krystallisirende Theil flüssiger wird.

Auch die vom Valeral abstammende Verbindung verhält sich in ähnlicher Weise, obgleich unter etwas verschiedenen Bedingungen. In reinem Zustande, für sich aufbewahrt, erlitt der Körper im Verlaufe von mehr als 3 Jahren keine Veränderung und gab keine Spur Krystalle. Diejenigen Portionen aber, welche mit etwa gleichem Volum einer sehr verdünnten Sodälösung lange Zeit in Berührung standen, zeigten eine Veränderung in dem Sinne, dass die ursprünglich trübe und zähe Flüssigkeit sich allmählig aufklärte und verflüchtigte, indem sie feine vierseitige, wasserhelle Nadeln absetzte. Die Bildung der Krystalle geht aber nur bis zu einer gewissen Grenze, und hört mit der Zeit auf, trotzdem, dass noch viel von der dicken Flüssigkeit vorhanden ist. Die Dauer der Zunahme und das Mengenverhältniss der sich bildenden Krystalle ist sehr verschieden, In einigen Portionen dauerte die Zunahme nur 4 bis 5 Monate, und das Mengenverhältniss war etwa 8 bis 10 Proc. von dem ursprünglichen Polymeren. In andern Portionen bildeten sich im Verlaufe von mehr als 1½ Jahr nur Spuren von Krystallen. Ja in einzelnen Portionen, die scheinbar in denselben Verhältnissen sich befanden, wurde gar keine Krystallisation beobachtet. Ueberhaupt ist es mir noch nicht gelungen, eine Methode zu finden, die Krystalle mit Sicherheit und nach Belieben zu erhalten..

¹⁾ Diese Ber. V, 461.

In der unterstehenden wässerigen Flüssigkeit findet man stets eine kleine Menge baldriansaures Natron; sonst wurden aber keine Nebenprodukte aufgefunden.

Die Krystalle wurden von der sähen Mutterlauge getrennt, zwischen Fliesspapier abgepresst, mit etwas Weingeist abgospült und aus starkem Alkohol durch freiwillige Verdampfung der Lösung umkrystallisirt. Der Körper krystallisirt sehr leicht in ziemlich starken wohlausgebildeten, farblosen, vierseitigen Prismen. Die Krystalle sind spröde, lassen sich leicht zerreiben und sind im höchsten Grade elektrisch. Sie lösen sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und noch leichter in Aether. Hoisagesättigte weingeistige Lösung kann nach dem Erkalten sehr lange stehen ohne Krystalle abzusetzen. Bei etwa 65° fangen die Krystalle an zusammenzusintern, und bei etwa 70° schmelzen sie langsam zu einer farblosen Flüssigkeit, welche — wenn sie nicht zu lange erhitzt worden ist — beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Wird der Körper in zugeschmolzener Röhre bei 100° einige Stunden lang gehalten, so verwandelt er sich in eine zähe Flüssigkeit, die der ursprünglichen polymeren Verbindung vollkommen ähnlich ist. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt siedet er unter Zersetzung, indem zuerst Valeral, dann der Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ und zuletzt das Condensationsprodukt $C_{20}H_{32}O_3$ überdestilliren, ohne irgend einen Rückstand zu hinterlassen: Verkohlung, Verharzung, selbst Bräunung — wird dabei niemals beobachtet und die überdestillirten Produkte sind stets farblos. — In demselben Sinne geht die Zersetzung vor sich, wenn der Körper mit Wasser oder sehr verdünnter Schwefelsäure gekocht wird. Dabei scheint aber doch immer ein Theil des Körpers der Zersetzung zu entgehen. Ueberhaupt sind die Krystalle nicht sehr beständig. Schon beim blossen Aufbewahren im verkorkten Glase verbreiten sie einen Geruch nach Valeral. Auch können sie nicht über Schwefelsäure getrocknet werden. In Pulverform, im Exsiccator über Schwefelsäure stehend, zersetzen sie sich unter Wasserverlust in einigen Tagen. Das Pulver sintert zusammen, bedeckt sich mit Tropfen von flüssigen Condensationsprodukten, und stösst einen starken Geruch nach Valeral und dem Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ aus; die Schwefelsäure im Exsiccator wird von den absorbirten Dämpfen der flüchtigen Produkte stark gebräunt.

Lufttrocken analysirt, gaben die Krystalle vollkommen übereinstimmende Resultate, die der Formel $C_{20}H_{32}O_3$ entsprechen.

	Die Formel $C_{20}H_{32}O_3$ fordert:	Gefunden.		
		1.	2.	3.
C	66.30 pCt.	C 66.32 pCt.	66.44 pCt.	66.53 pCt.
H	11.60 -	H 11.69 -	11.65 -	11.71 -

Nimmt man an, dass die ursprüngliche Verbindung durch Verdopplung des Valerals entstanden ist — wofür auch die Spaltung des

Körpers in Wasser und die Condensationsprodukte $C_{10}H_{18}O$ und $O_{20}H_{38}O_2$ sprechen — so müssen die Krystalle als ein Hydrat der polymeren Verbindung, von der Zusammensetzung $(C_{10}H_{20}O_2)_2H_2O$ betrachtet werden. Diese Betrachtungsweise findet ihre Bestätigung in dem Verhalten des Körpers beim Erhitzen und in seiner Entstehungsweise.

Ueber ein ähnliches krystallinisches Produkt aus der Oenanthylreihe, das ich durch Einwirkung von festem Kali auf Oenanthol bei 0° bekommen habe, ist von mir bereits im vorigen Jahre berichtet worden. Es scheint noch weniger beständig zu sein und geht ungewöhnlich leicht in die dem Oenanthol polymere zähe Flüssigkeit über. Beim Erhitzen giebt es wie diese letztere Oenanthol und die durch Wasserverlust erzeugten Condensationsprodukte. Demnach scheint es dem aus Valeral abstammenden krystallinischen Körper analog zu sein. Ich habe dasselbe übrigens nicht näher untersucht.

Moskau, den 3. Juli 1873.

267. Guido Goldschmiedt: Ueber die Verbindungen von Bromal und Chloral mit Benzol.

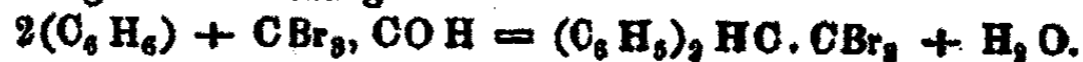
(Eingegangen am 19. Juli: verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Diphenyltribromäthan.

Bringt man Bromal und Benzol, im Verhältniss von einem zu zwei Molekülen, mit etwa dem doppelten Volumen concentrirter Schwefelsäure zusammen, so färbt sich das Gemenge zunächst orange-gelb und geht durch Braun in ein schmutziges Grün über. Gleichzeitig findet, besonders wenn kein Ueberschuss von Benzol angewandt wurde, welches die entstandene Verbindung in Lösung erhält, eine Ausscheidung von manohmal ziemlich grossen Krystallen statt. Die Reaction ist meistens erst nach zwei bis drei Tagen beendet, woraus es sich erklärt, dass dabei keine Wärmeentwicklung bemerkbar wird; gegen Ende derselben entweicht Bromwasserstoffsäure. Nachdem die Masse breiig geworden ist, wird sie in Wasser gegossen, der sich ausscheidende Krystallkuchen zuerst mit kaltem, dann mit warmem Wasser gewaschen und aus absolutem Alkohol, unter Anwendung von Thierkohle, umkrystallisirt. Die dabei erhaltenen Krystalle bestehen aus Nadeln oder Blättchen; zur Analyse wurden dieselben nochmals umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet.

	Gefunden.		Berechnet für $C_{14}H_{11}Br_3$.	
C	40.27	40.20	—	40.09
H	2.92	2.79	—	2.62
Br	—	—	57.16	57.28

Der Körper ist also Diphenyltribromäthan und ist entstanden nach folgender Gleichung:



Das in den Mutterlauge enthaltene gelbe Oel, welches sehr schwer zu entfernen ist, vermindert die im Uebrigen sehr gute Ausbeute.

Das Diphenylbromäthan schmilzt bei 89° ; es löst sich leicht in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, heissem Eisessig und Alkohol, weniger leicht in kaltem Alkohol, Benzol und Anilin; beim Erhitzen zersetzt es sich unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure, beim Erhitzen mit Kalk tritt sehr deutlich Diphenylgeruch auf. Aus Aether habe ich sehr schöne, wasserhelle, 5–6^{mm} lange Prismen erzielt.

Hrn. Dr. Hintze, welcher mit einer ausführlichen krystallographisch-optischen Untersuchung dieser und analoger Verbindungen beschäftigt ist, verdanke ich folgende Angaben:

Krystalssystem: Monoklinisch.

Axenverhältniss: Klinodiagonale (a) zu Orthodiagonale (b)
zu Verticale (c)

$$a : b : c = 0.60708 : 1 : 0.60488$$

$$\text{Axenschiefe } (\gamma) = 100^\circ 31' 0''$$

Flächenzeichen: ∞P , ∞P^∞ , ∞P^∞ , ∞P^2 , P^∞ , $2P^\infty$

Diphenyltrichloräthan.

Diese Verbindung, deren Darstellung vor Kurzem¹⁾ von Hrn. Prof. Baeyer beschrieben worden ist, zeigt in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel vollkommene Uebereinstimmung mit der eben beschriebenen Bromverbindung. Auch sie zersetzt sich beim Erhitzen und giebt, mit Kalk geglüht, den Diphenylgeruch. Messbare Krystalle konnten davon bisher nicht erhalten werden, sondern immer nur und aus den verschiedensten Lösungsmitteln ganz kleine dünne Blättchen.

Diphenyldibromäthylen.

Kocht man Diphenyltribromäthan einige Zeit mit alkoholischer Kalilauge am aufsteigenden Kühler und giesst die Masse dann in Wasser, so scheiden sich darin gleich kleine, glänzende Nadeln aus, die aus Aether-Alkohol in prachtvollen, manchmal über einen Zoll langen Nadeln krystallisiren, sich aber leider nicht zur Messung eignen. Die getrocknete Substanz hatte folgende Zusammensetzung:

		Gefunden.		Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Br}_2$.
C	49.79	49.85	—	49.70
H	3.16	3.29	—	2.96
Br	—	—	46.46	47.34

¹⁾ Diese Ber. V, 1098.

Das Diphenyldibromäthylen schmilzt bei 83° und siedet, unter nur sehr geringer Zersetzung, über 300°; genau konnte der Siedepunkt nicht bestimmt werden, weil hierzu das vorhandene Material nicht ausreichend war. Von Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff wird es leicht, weniger von Benzol und Alkohol gelöst.

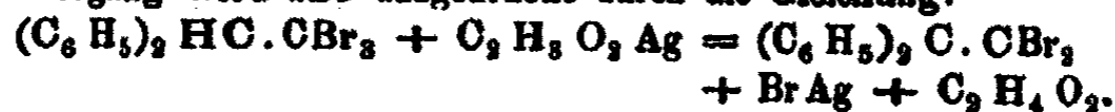
Bei der Einwirkung von vielen Körpern auf Diphenyltribromäthan bildet sich das Diphenyldibromäthylen mehr oder weniger leicht, aber es entsteht auch schon bei der trockenen Destillation des ersteren. Das ölige Destillat erstarrt nach einiger Zeit beinahe vollständig, und die Krystalle besitzen den Schmelzpunkt der auf das Äthylen zu beziehenden Verbindung.

Alkoholisches Ammoniak wirkt wie alkoholische Kalilauge auf Diphenyltribromäthan ein; wenn es mit demselben im zugeschmolzenen Rohre auf 140—150° erhitzt wird.

Diphenyltribromäthan wurde mit essigsäurem Silber und etwas Eisessig in ein Rohr gesperrt und mehrere Stunden auf 140—150° erhitzt; der nach dem Öffnen des Rohres aus der Masse durch Aether extrahierte Körper hatte den Schmelzpunkt 83° und folgende Zusammensetzung, die dem Diphenyldibromäthylen zukommt.

	Gefunden.	Berechnet für C ₁₄ H ₁₀ Br ₂ .
C	49.72	49.70
H	3.26	2.96

Der Vorgang wird also ausgedrückt durch die Gleichung:



Addition von Brom zu Diphenyldibromäthylen findet nicht statt, selbst wenn man es mit demselben in Lösung von Schwefelkohlenstoff im zugeschmolzenen Rohre auf 140° erhitzt.

Diphenyldichloräthylen.

Hr. Prof. Baeyer hat bereits mitgeteilt¹⁾ dass bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Diphenyltrichloräthan dieser Körper entstehe; er entsteht daraus auch bei der trockenen Destillation.

Diphenyldichloräthylen ist, beinahe ohne Zersetzung, destillierbar; es ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, weniger in Alkohol und Benzol. Aus heissem Alkohol schießt es in, bis über einen Zoll langen, flachen Prismen, aus kalter, nicht zu concentrirter alkoholischer Lösung in sehr schön ausgebildeten kurzen Säulen an. Aus einer Lösung von Aether-Alkohol wird es in Gestalt sehr langer Nadeln erhalten. Diese drei Krystaltypen zeigen identische dem monoklinischen Systeme angehörende Formen; die näheren Angaben über die Krystalgestalt sollen später mitgeteilt werden.

¹⁾ Diese Ber. VI, 228.

Jodkalium mit einer alkoholischen Lösung von Diphenyltrichloräthan, acht Tage lang am aufsteigenden Kühler gekocht, hatte nicht eingewirkt; nach dem Erhitzen auf 200° im zugeschmolzenen Rohre war Salzsäure ausgetreten; während der Alkohol vollständig zu Aether umgewandelt war.

Da Berthelot gefunden hat, dass Jodkalium¹⁾ selbst bei 360° den Alkohol unverändert lässt, Bromäthyl²⁾ aber eine verhältnissmässig sehr grosse Menge ätherificirt, so ist in diesem Falle die Aetherbildung dem bei dem Versuche entstehenden Jodäthyl zuzuschreiben.

Cyankalium hat beim Kochen mit Diphenyltrichloräthan in alkoholischer Lösung auch die Bildung des Aethylens veranlasst; es entwich dabei Blausäure; da die Einwirkung eine sehr langsame ist, kann vielleicht in Fällen, wo alkoholisches Kalk zu energisch einwirkt, zur Salzsäureabspaltung mit Vortheil Cyankalium angewendet werden.

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Diphenyltribromäthan.

Da bei Einwirkung von Jodwasserstoff allein, wahrscheinlich in Folge zersetzender Wirkung des dabei sich ausscheidenden Jods, immer harzige Produkte entstanden, wurden die Versuche unter Zusatz von amorphem Phosphor angestellt. Nachdem 5 Gr. der Substanz mit 20 Gr. Jodwasserstoffsäure (Siedep. 127°) und 1½ Gr. rothem Phosphor mehrere Stunden einer Temperatur von 170° ausgesetzt waren, zeigte sich in der Röhre ein auf der Säure schwimmendes Oel; dasselbe wurde gewaschen und durch Aether vom Phosphor getrennt. Nach dem Verdampfen des Aethers erstarrte ein Theil des öligen Rückstandes; die Krystalle hatten nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 80°. Einige später aus dem Oele noch abgeschiedene, schön ausgebildete Krystalle hatten genau denselben Schmelzpunkt und wurden von Dr. Hintze krystallographisch bestimmt:

Krystallesystem: Monoklinisch.

Axenverhältnisse: Klinodiagonale (a) zu Orthodiagonale (b)
zu Verticale (c).

a : b : c = 1.2221 : 1 : 0.42465.

Axenschiefe (γ) = 105° 21' 40.

Flächenzeichen: ∞P, ∞P∞, P∞.

¹⁾ Jahresbericht 1852, 560.

²⁾ Dasselbst 1854, 468.

Leider war das Präparat nur zu einer Verbrennung ausreichend, in Folge welcher ich, besonders wegen der so nahe liegenden Schmelzpunkte, es unentschieden lassen muss, ob dasselbe Diphenyldibromäthan oder Diphenyldibromäthylen ist, obwohl die gefundenen Zahlen der procentischen Zusammensetzung des Ersteren näher stehen. Uebrigens hoffe ich noch messbare Krystalle von Diphenyldibromäthylen zu erzielen, deren Bestimmung zeigen wird, welche von den beiden Verbindungen hier vorliegt.

	Gefunden.	Berechnet für $C_{14}H_{11}Br_2$	für $C_{14}H_{10}Br_2$.
C	49.20	49.41	49.70
H	3.91	3.53	2.96

Bei einem unter übrigens gleichen Umständen angestellten Versuche wurde 7—8 Stunden auf 210° erhitzt und nur jenes flüssige Reduktionsprodukt erhalten; eine Analyse desselben gab Zahlen, welche in der Mitte liegen, zwischen den für die Formeln $C_{14}H_{11}Br$ und $C_{14}H_{14}$ berechneten, und es kann also wohl als Gemenge dieser beiden Verbindungen betrachtet werden, die aber wegen der geringen Menge des Materials nicht getrennt werden konnten. Das Gemenge fing bei 260° zu sieden an; das Destillat wurde theilweise bei gewöhnlicher Temperatur, aber selbst in Kältemischungen nicht vollständig fest.

Einwirkung von Natriumamalgam auf Diphenyltribromäthan.

In der Hoffnung, auf bequemere Art zum Kohlenwasserstoff zu gelangen, als durch noch stärkeres Erhitzen mit Jodwasserstoff im Rohre, wurde eine alkoholische Lösung von Diphenyltribromäthan während 3—4 Wochen der Einwirkung von Natriumamalgam unterworfen. Die vom Quecksilber hierauf entfernte Lösung mit viel Wasser verdünnt, mit Aether geschüttelt und vom ätherischen Auszug, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium, der Aether abgezogen. Das zurückbleibende Oel ging, wiederholt aus kleinen Kölbchen destillirt, jedesmal beinahe constant bei 267° als wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit über, die in Kältemischungen nicht fest wurde. Da die Substanz nach einer Analyse noch etwas Brom enthielt, wurde sie längere Zeit auf dem Wasserbade mit Natrium digerirt, wobei sich braune Tröpfchen am Boden des Gefässes absetzten. Die destillirte Flüssigkeit gab jetzt nach dem Verbrennen mit Kalk auf Zusatz von Silberlösung nur eine ganz schwache Trübung von Bromsilber.

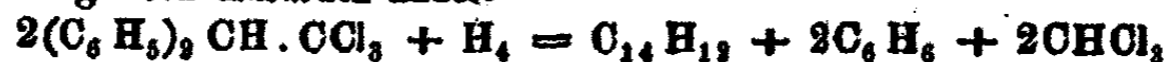
Ich habe, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass das Diphenyltrichloräthan sich ganz ähnlich gegen Natriumamalgam verhält, von dem es nur etwas langsamer angegriffen wird, als die entsprechende Bromverbindung, diesen Versuch mit demselben, als viel leichter in

grösseren Mengen zugänglich, wiederholt; auch das Diphenyldichloräthylen habe ich der Behandlung mit Natriumamalgam unterzogen und hoffe bald über den Erfolg dieser Versuche und über die Eigenschaften der dabei entstehenden Verbindungen Näheres mittheilen zu können.

Einwirkung von Zinkstaub auf Diphenyltrichloräthan.

Eine an einem Ende geschlossene Verbrennungsröhre, die mit einem Gemenge von Diphenyltrichloräthan, dem eine Schichte reinen Zinkstaubes vorlag, gefüllt war, wurde zur Rothgluth erhitzt. Es destillirte in dem vorderen Theil der Röhre eine sehr schnell erstarrende Flüssigkeit, während sich in der Vorlage einige flüssig bleibende Tropfen ansammelten, die zugleich nach Benzol und Diphenyl rochen, aber zur Untersuchung nicht hinreichend waren. Das krystallinische Produkt schied sich aus heissem Alkohol in schönen grossen Blättchen ab, deren Schmelzpunkt bei 120° lag. Der Körper verbindet sich direct mit Brom zu einer bei 235° schmelzenden, aus ätherischer Lösung sich in kleinen, seidenglänzenden Nadeln abscheidenden Verbindung. Diese Eigenschaften, sowie das übereinstimmende Verhalten gegen Salpetersäure und gegen Lösungsmittel, ferner eine Analyse, die zur Formel $C_{14}H_{12}$ führte, lassen keinen Zweifel darüber, dass der Kohlenwasserstoff identisch mit Stilben sei.

Wie die Reaction verläuft, wird sich wohl feststellen lassen, nachdem die dabei auftretenden Nebenprodukte untersucht worden sind. Möglich ist, dass aus zwei Molekülen Diphenyltrichloräthan sich diejenigen Kohlenstoffatome, an welche die Phenylgruppen gebunden gedacht werden müssen, mit je einem Phenyl und einem H zu Stilben vereinigen, während die beiden anderen Phenylgruppen Benzol oder Diphenyl bilden würden. Die Gruppe $COCl_2$ würde dann zunächst Chloroform geben, so dass die Reaction vielleicht in folgender Gleichung ihren Ausdruck findet:



Bei der grossen Leichtigkeit aber, mit welcher diese Verbindung Salzsäure abspaltet, ist es nicht unwahrscheinlich, dass das gebildete Diphenyläthylen erst, vielleicht in Folge der hohen Temperatur, in das isomere Stilben übergeht. Ich werde durch weitere Versuche festzustellen suchen, welche der beiden Annahmen dem Vorgange wirklich entspricht.

Vielleicht gelingt es durch Anwendung dieser Reaction auf dem Diphenyltrichloräthan ähnlich constituirte Körper eine Reihe von Kohlenwasserstoffen darzustellen, denen die Constitution des Stilbens zu Grunde läge.

Strassburg, Juli 1873.

268. Dr. L. Paul Liechti und Bernhard Kempe: Ueber die Chloride des Molybdänes.

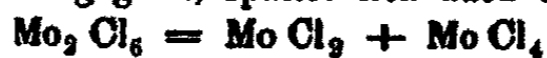
(Aus dem chem. Labor. des Polytechn. zu Karlsruhe, mitg. v. Lothar Meyer.)

(Eingegangen am 20. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim).

Unsere Kenntniss der zahlreichen Haloidverbindungen des Molybdänes ist noch sehr lückenhaft und unsicher. Besonders lassen die Untersuchungen von C. W. Blomstrand¹⁾ sehr vielen Zweifeln Raum, zumal von keiner einzigen der analysirten Verbindungen die Reinheit sicher nachgewiesen ist, die meisten Analysen vielmehr sehr erhebliche Abweichungen zwischen Berechnung und Beobachtung zeigen. Um zur Lösung dieser Zweifel beizutragen, haben die Herren Prof. Dr. Liechti und B. Kempe aus Nowgorod schon vor längerer Zeit im hiesigen Laboratorium eine Untersuchung über die Chlorverbindungen des Molybdäns unternommen, aus der ich hier die auf die reinen Chloride bezüglichen Ergebnisse mittheilen will.

Die Hauptschwierigkeit, der Blomstrand nicht ganz zu begegnen wusste, bestand in der Beschaffung oxydfreien Molybdänes, das durch Reduction nicht leicht erhalten wird. Man gewinnt dasselbe sehr leicht, wie ich schon vor mehreren Jahren in Gemeinschaft mit Herrn Robert Haass von hier, jetzt in Irun, beobachtete, wenn man das unvollständig reducirte Metall in trockenem Chlorwasserstoff erhitzt, wobei sich alles Oxyd in die von Debray entdeckte leicht flüchtige weisse Verbindung $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$ verwandelt, die nach Analogie der aus SO_3 und HCl entstehenden Verbindung $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$, wahrscheinlich als ein Hydroxychlorid des Molybdänes $\text{MoO}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$ anzusehen ist.

Durch Einwirkung von trockenem, völlig luftfreiem Chlor auf das sauerstofffreie Metall wird das früher für Tetrachlorid gebaltene schwarze Pentachlorid MoCl_5 gewonnen, das, bei möglichst niedriger Temperatur, etwa 250°C . durch Wasserstoff reducirt, das rothe, schwerflüchtige Trichlorid MoCl_3 (oder Mo_2Cl_6) liefert. Dieses in sauerstofffreier Kohlensäure geglüht, spaltet sich nach der Gleichung



in zurückbleibendes gelbes Dichlorid MoCl_2 und sublimirendes oder vom Kohlensäurestrom fortgerissenes braunes Tetrachlorid MoCl_4 , welches letzteres bisher noch nicht bekannt war.

Alle diese Verbindungen wurden nach einer vom Prof. Liechti aufgefundenen, sehr scharfen Methode analysirt, deren Beschreibung in der demnächst in den Ann. Chem. Pharm. erscheinenden ausführlichen Abhandlung gegeben werden soll. Die Analysen sind so genau, dass aus ihnen das Atomgewicht des Molybdänes neu berechnet

¹⁾ Journ. f. pr. Chem. Bd. 71 und 77.

werden konnte. Es ergab sich für $O = 15.96$ $Ag = 107.66$, $Cl = 35.37$ $S = 31.98$ zu $Mo = 95.75$ bis 95.94 , Mittel $Mo = 95.86$. Diese Zahl fällt sehr nahe zusammen mit den Bestimmungen von Dumas¹⁾, aus welchem für $O = 15.96$ sich $Mo = 95.65$ berechnet und denen von Debray²⁾, aus welchen für dieselben Einheiten, $Mo = 95.66$ bis 95.84 folgt. Mit Hilfe des so ermittelten Atomgewichtes wurden für die berechnete und gefundene Zusammensetzung der Chloride nachstehende Zahlen erhalten:

Berechnet.		Gefunden.		
Mo	57.54	57.37	57.30	57.42
Cl ₂	42.46	42.42	42.49	42.23
	100	99.79	99.79	99.52
Mo	47.46	47.59	47.13	
Cl ₃	52.54	53.07	52.45	
	100	100.66	99.68	
Mo	40.39	40.41	—	
Cl ₄	59.61	59.60	59.85	
	100	100.01		
Mo	35.15	35.24	35.05	
Cl ₅	64.85	64.79	64.83	
	100	100.03	99.88	

Von diesen vier Chloriden ist nur das Pentachlorid deutlich krystallisiert und ohne Zersetzung schmelzbar und flüchtig. Seine Dampfdichte wurde bekanntlich von Debray²⁾ zu 9.46 gefunden, entsprechend dem Moleculargewichte $MoCl_5 = 272.7$. Geschmolzen erstarrt es zu einer strahlig krystallinischen, rein schwarzen, dem Jode ähnlichen Masse. Ein grüner Schiller, den ihm Debray zuschreibt, zeigt einen Gehalt an Oxychlorid an. Sein Dampf ist dunkelbraunroth. Das schwefelgelbe Dichlorid und das rothe, dem amorphen Phosphor täuschend ähnliche Trichlorid wurden nur amorph, das Tetrachlorid als undeutlich krystallinisches braunes Sublimat erhalten. In einer indifferenten Atmosphäre von Kohlensäure verträgt das Dichlorid helle Rothgluth ohne zu schmelzen oder sich zu verflüchtigen; das Trichlorid zerfällt unter diesen Bedingungen zu Di- und Tetrachlorid, das wieder erbitzt in zurückbleibendes Trichlorid und sublimirendes Pentachlorid zerlegt wird.

An der Luft sind das Di- und Trichlorid bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen unveränderlich und in Wasser unlöslich; das Tetra- und Pentachlorid dagegen sind gegen Sauerstoff und besonders

¹⁾ Jahr.-Ber. f. 1859, S. 2.

²⁾ Jahr.-Ber. f. 1868, S. 221.

³⁾ a. a. O. S. 225.

gegen Feuchtigkeit ganz ausserordentlich empfindlich, so dass ihre sichere Handhabung grosse Schwierigkeiten hat.

Das Dichlorid ist sogar in Salpetersäure unlöslich, in der die übrigen alle löslich sind; es wird dagegen, wie schon Blomstrand beobachtete, von starker Salzsäure in der Hitze leicht gelöst und krystallisirt beim Erkalten in langen, glänzenden gelben Nadeln wieder aus, welche die Zusammensetzung $\text{Mo}_2\text{Cl}_4, 3\text{H}_2\text{O}$ haben. Bei 100° getrocknet, verlieren dieselben, ohne zu zerfallen, zwei Drittel des Wassers, jedoch auch etwas Salzsäure. Bei etwas höherer Temperatur ist der Verlust an Salzsäure beträchtlicher, der grösste Theil des Salzes verwandelt sich jedoch in wasserfreies MoCl_3 , das die Form der Krystalle beibehält und aus Salzsäure wieder krystallisirt erhalten werden kann.

Ueber die noch nicht abgeschlossene Untersuchung der z. Th. prachtvollen Acichloride soll später berichtet werden.

Karlsruhe, Laboratorium des Polytechnikums, Juli 14, 1873.

269. A. Michaelis und O. Schifferdecker: Ueber die Existenz und die Dissociation des Vierfach-Chlorschwefels ¹⁾.

Zweite Mittheilung.

(Aus dem chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Karlsruhe; eingegangen am 26. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einer früheren ²⁾ Mittheilung haben wir nachgewiesen, dass mit Chlor in niedriger Temperatur gesättigter Chlorschwefel sich gegen Schwefelsäureanhydrid so verhält wie Vierfach-Chlorschwefel. Wir haben jetzt diesen Vierfach-Chlorschwefel selbst isolirt und die Dissociation desselben, sowie diejenige des Zweifach-Chlorschwefels genau untersucht.

67.5 Grm. reiner Chlorschwefel S_2Cl_2 , welcher durch eine Kältemischung auf -20 bis -22° abgekühlt war, wurde mit sammt der Kältemischung auf einer Waage tarirt und dann ein langsamer Strom trocknen Chlors eingeleitet. Nach etwa vierstündigem Einleiten waren 50.0 Grm. Chlor aufgenommen, also etwa 72.8 pCt. Chlor in der Flüssigkeit erhalten. Die Kältemischung wurde nun erneuert, wiederum tarirt und dann nach sechsstündigem Einleiten von Chlor eine abermalige Gewichtszunahme von 56 Grm. beobachtet. Bei weiterem Einleiten

¹⁾ Die ausführliche Abhandlung wird in einem der nächsten Hefte der Ann. Chem. Pharm. erscheinen.

²⁾ Diese Berichte V, 924.

wurde kein Chlor mehr aufgenommen, im Gegentheil trat in Folge von Verflüchtigung von etwas Chlorschwefel eine geringe Gewichtsabnahme ein. Es waren also im Ganzen 106,0 Grm. Cl aufgenommen, eine Menge, welche dieser nach der Formel S_2Cl_4 berechneten von 106,5 Grm. sehr nahe kömmt. Zur Analyse schien es nicht wohl möglich, eine Partie des Chlorschwefels abzuwägen, da jedenfalls Zertrümmerung des Gefässes vorausszusehen war. Es wurde deshalb durch eine enge, mit Glashahn versehene Röhre, vermittelt eingeleiteten Chlors ein beliebiger Theil des Chlorschwefels aus dem Gefäss, in welchem er mit Chlor gesättigt, herausgepresst und in einer Uförmigen an einem Schenkel geschlossenen Rohre (wie sie Gay-Lussac zur Chlorbestimmung anwandte), welche mit Salpetersäure theilweise gefüllt war, gesetzt. Da weiter nichts als Schwefel und Chlor in der Verbindung erhalten war, so konnte aus der Bestimmung von beiden die Zusammensetzung ermittelt werden. Es wurden so folgende Zahlen erhalten:

	Berechnet nach d. Formel S_2Cl_4 .	Gefunden.		Mittel.
		I	II	
Cl =	81.61	80.89	82.28	81.59
S =	18.39	19.11	17.72	18.41
	100.00.			

Eine genauere Uebereinstimmung konnte nicht wohl erwartet werden, da leicht durch Absorption etwas mehr Chlor aufgenommen werden, oder bei dem Hinüberdrücken des Chlorschwefels etwas Chlor entweichen konnte.

Sättigt man also bei -20 bis -22° Schwefelsulfochlorid (S_2Cl_2) mit Chlor, so hat das entstandene Produkt die Zusammensetzung des Vierfachchlorschwefels.

Der Vierfachchlorschwefel bildet eine leichtbewegliche, gelbbraune Flüssigkeit, deren Farbe sich von der, vielmehr rothen, des Zweifach-Chlorschwefels, wesentlich unterscheidet. Ausserhalb der Kältemischung verliert er sofort unter Aufkochen Chlor, sich dabei so stark abkühlend, dass das Gefäss in welchem es enthalten, in eine Kältemischung von -10° hineingebracht, in der concentrirten Kochsalzlösung sich mit einer dicken Eiskruste umgab. Nach Aufhören des Kochens aus dieser Kältemischung herausgenommen zeigte der Chlorschwefel bei einer äusseren Temperatur von 0° noch eine Temperaturerniedrigung von -12° , die sich im Verlauf einer Stunde nur wenig erhöhte.

Eine Untersuchung der Zusammensetzung von Chlorschwefel, der bei verschiedenen Temperaturen (von -20° bis $+130^\circ$) mit Chlor gesättigt war, ergab folgenden Dissociationsverlauf des Vier- und Zweifach-Chlorschwefels:

Dissociation des Vierfach-Chlorschwefels¹⁾.

Temp.	Diff.	S ₂ Cl ₄	SO ₂	Diff.	Zunahme f. 1°
-22°	7 [*]	100.00	0.00	58.05	8.3
15	5	41.95	58.05	13.22	2.6
10	3	27.62	72.38	5.66	1.9
* 7	5	21.97	78.03	10.04	2.0
* 2	2.7	11.93	88.07	3.06	1.1
*+0.7	5.5	8.87	91.13	6.44	1.1
6.2		2.43	97.57		

Dissociation des Zweifach-Chlorschwefels.

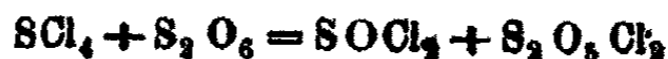
Temp.	SO ₂	S ₂ Cl ₂	Diff. für 10°	berechnet.
*+20	93.45	6.55	6.23	6.00
30	87.22	12.78	6.41	12.19
50	75.41	24.59	5.79	24.57
65	66.78	33.22	6.36	33.85
85	54.06	45.94		46.13
90	26.48	73.52	7.03	73.52
100	19.45	80.55	7.10	80.58
110	12.35	87.65	6.91	87.54
120	5.44	94.56	5.44	94.55
130	0.00	100.00		

Die Dissociation des Vierfach-Chlorschwefels verläuft demnach sehr schnell und zeigt im Allgemeinen einen der Dissociation der Gase ähnlichen Verlauf. Die Dissociation des Zweifach-Chlorschwefels ist eine sehr langsame und von der der Gase verschieden. Von 20—85° lässt sich dieselbe durch die lineare Gleichung $y = 0.619 x - 6.638$ von 90—130° durch $y = 0.701 x + 10.34$ ausdrücken, worauf sich die in der Tabelle enthaltenen Zahlen unter „berechnet“ beziehen. Setzt man in der ersteren Gleichung $y = 0$, so wird $x = 10.3$ d. h. ein bei 10.3° mit Chlor gesättigter Chlorschwefel S₂Cl₂ wird vollständig in Zweifach-Chlorschwefel übergeführt sein. Zwischen 85 und 90° muss die Temperatur der halbvollendeten Zersetzung liegen; es tritt hier ein plötzlicher Sprung in der Dissociation ein, über dessen Grund spätere Versuche (unter verschiedenem Drucke ausgeführte), welche wir uns vorbehalten, Auskunft geben müssen. Der Zweifach-Chlorschwefel ist hiernach verhältnismässig beständig, indem bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlor gesättigtes Schwefelaurchlorid fast vollständig aus Zweifach-Chlorschwefel besteht.

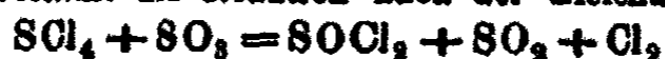
Um nachzuweisen, dass das durch Sättigung von Schwefelaurchlorid mit Chlor in niedriger Temperatur erhaltene Produkt nicht

¹⁾ Die aus früheren Analysen von Carius (Ann. Chem. Pharm. 106, 291) berechneten Zahlen sind mit * bezeichnet.

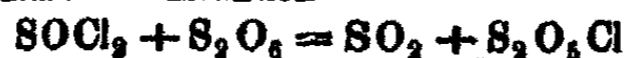
durch blosse Absorption gebildet sei, haben wir noch das Verhalten desselben gegen Schwefelsäureanhydrid, welches wir früher schon studirt, näher verfolgt. Diese Einwirkung konnte nach der Gleichung verlaufen:



Diese Gleichung verlangt aus 30 Grm. S_2Cl_2 , 52.9 Grm. SOCl_2 und 92.0 Grm. $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$; wir erhielten 52 Grm. SOCl_2 und 86.0 Grm. $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$. Bei Anwendung von gleichen Molekülen Chlorschwefel und Schwefelsäureanhydrid verläuft die Reaktion nach der Gleichung:



Man sollte also nur Thionylchlorür erhalten. Es bildet sich jedoch durch Einwirkung eines Theiles desselben auf das Schwefelsäureanhydrid auch immer etwas (wenn auch nur wenig) Pyroschwefelsäurechlorid, gemäss der Reaktion



Diese Einwirkung kann mit Vortheil zur Darstellung des Thionylchlorürs angewandt werden. —

Es ist somit nachgewiesen, dass Vierfach-Chlorschwefel in niedriger Temperatur wirklich existirt, und dass derselbe, ähnlich wie PCl_5 , leicht zwei Atome Chlor verliert, um in die beständigere Verbindung SCl_2 , (analog PCl_3), überzugehen.

Karlsruhe, den 18. Juli 1873.

270. A. Michaelis und O. Schifferdecker: Ueber Schwefeloxytetrachlorid.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des Polytechnicums zu Karlsruhe; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

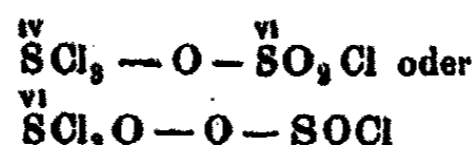
Millon¹⁾ gibt an, dass man durch Einwirkung von feuchtem Chlor auf mit Chlor gesättigtem Chlorschwefel, weisse Krystalle erhalte und Carius²⁾ bestätigte diese Angabe. Zur Darstellung derselben soll man nach Millon in einen 4 bis 5 Liter fassenden, mit feuchtem Chlorgas gefüllten Ballon 20 bis 30 Grm. mit Chlor gesättigten Chlorschwefel bringen, dann 2 bis 3 Grm. Wasser zugeben, schütteln, und neues Chlor einleiten und dies so lange wiederholen, bis das Schwefelchlorid zu einer krystallinischen Masse geworden ist. Durch Sublimation im Chlorstrom gereinigt, sollen die Krystalle dann nach der Formel $\text{S}_2\text{O}_2\text{Cl}_4$ zusammengesetzt sein. Die Analysen von Millon stimmen hiermit nur annähernd, die von Marchand³⁾ sehr

¹⁾ Ann. chim. phys. (8) 29, 287; Jahresber. für 1850, 75.

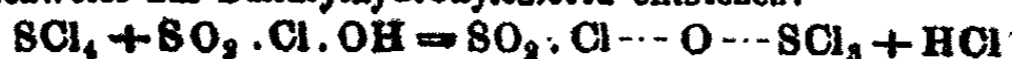
²⁾ Ann. Pharm. 106, 295.

³⁾ J. pr. Chem. 22, 507.

schlecht überein. In der Absicht, diese interessante Verbindung näher zu studiren, haben wir zunächst versucht, dieselbe durch Einwirkung von feuchtem Chlor auf Chlorschwefel darzustellen, aber wie wir unser Verfahren auch modificirten, wir erhielten nach Wochen-langem Einleiten von Chlor stets nur sehr wenig einer gelbweissen, schmierigen Masse, welche sich auf keine Weise reinigen liess. Wir mussten uns deshalb nach einer neuen Darstellungsmethode umsehen. Eine Verbindung von der Zusammensetzung $S_2O_3Cl_4$ konnte unserer Ansicht nach folgendermassen constituirt sein:

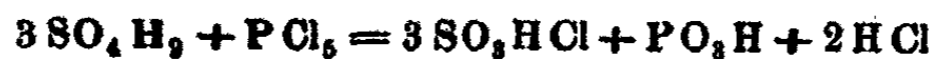


Eine Verbindung von der durch erstere Formel ausgedrückten Constitution konnte möglicherweise durch Einwirkung von Vierfach-Chlorschwefel auf Sulfurylhydroxylchlorid entstehen:



Diese Vermuthung hat sich in der That bestätigt, so dass sich auf diese Weise die gesuchte Verbindung fast quantitativ erhalten lässt.

Zur Darstellung des Sulfurylhydroxylchlorids¹⁾ haben wir es für zweckmässig gefunden, Phosphorchlorür zu Schwefelsäure, durch welche ein ziemlich schneller Strom von Chlor hindurchgeleitet wird, hinzutropfen zu lassen. Man braucht dann nicht Phosphorsuperchlorid darzustellen und vermeidet das lästige allmähliche Eintragen dieser Verbindung in die Schwefelsäure. Die Reaction verläuft nach der Gleichung



Einmal mit etwas Schwefelsäure destillirt ist es vollkommen rein.

Zur Darstellung des Schwefeloxytetrachlorids, wie wir obige Verbindung benannt haben, mischt man gleiche Moleküle Chlorschwefel und Hydroxylchlorid, kühlt die Mischung ab durch Schnee und Kochsalz bis auf -18° und leitet einen Strom trocknen Chlors ein. Es beginnt dann nach einiger Zeit eine sehr bedeutende Salzsäureentwicklung indem sich gleichzeitig eine feste Masse, zuerst um das Einleitungsrohr (welches man sehr weit nehmen muss), dann an den Wänden ausscheidet. Nachdem der Kolbeninhalt zu einer breiförmigen Masse erstarrt ist, hält man die Temperatur am besten auf -18° und fährt mit dem Chloreinleiten unter öfterem Durchstechen der oben gebildeten

¹⁾ Hr. W. Müller (diese Ber. VI, 227) hat diese Verbindung „Monochlorschwefelsäure“ genannt; es ist dies gerade so, als ob man das Chloracetyl, Monochloressigsäure oder das Glycolchlorhydrin, Monochlorglycol nennen wollte. Der (nicht richtige) Name Chlorkohlensäureäther hat wohl Veranlassung dazu gegeben.
A. M.

Kruste und Umschütteln fort, bis die Masse vollständig fest geworden. Dann entfernt man die Kältemischung und leitet noch so lange Chlor ein, bis die Masse fast weiss geworden, worauf man das anhängende Chlor durch Einleiten von Kohlensäure verdrängt. Es wurden so aus 135 Grm. S_2Cl_2 und 238 Grm. SO_2, HCl statt 508 Grm. $S_2O_3Cl_4$ 480 Grm. also 95 pCt. der berechneten Menge erhalten. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

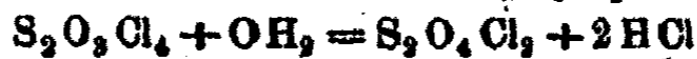
	Berechnet.	Gefunden.	
S	25.24	25.63	25.38
Cl	55.85	—	55.37
O	18.91	—	—
	<u>100.00</u>		

Das Schwefeloxytetrachlorid ist in völlig reinem Zustande eine weisse, krystallinische Masse, welche durch etwas anhängendes Chlor leicht gelblich gefärbt erscheint und dann der Phosphorsuperchlorid täuschend ähnlich sieht. Der Geruch ist eigenthümlich, sehr reizend, die Schleimhäute stark afficirend. Mit kaltem Wasser zerfällt es nach der Gleichung:

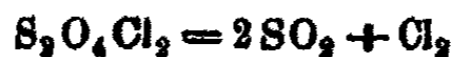


Mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur tritt ausserdem auch noch freier Schwefel auf und zwar umsomehr, je wärmer das Wasser ist. Es zischt mit dem Wasser wie Hydroxylchlorid. In schlecht geschlossenen Gefässen oder unter einer Glocke neben Wasser zerfliesst es unter Entwicklung von HCl , Cl und SO_2 zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche bei der Destillation Thionylchlorür und Pyroschwefelsäurechlorid liefert.

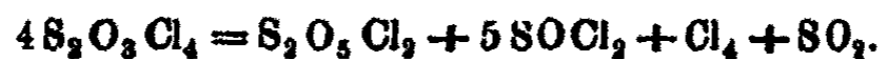
Es bildet sich wahrscheinlich zuerst $S_2O_4Cl_2$



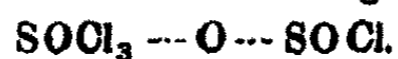
welche letztere Verbindung dann theilweise nach der Gleichung:



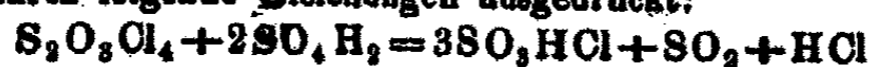
zerfällt. — Das Schwefeloxytetrachlorid schmilzt bei 57° unter Entwicklung von Chlor und schwefliger Säure, indem sich zugleich ein Theil in weissen feinen Nadeln (wie Eisblumen aussehend) verflüchtigt. Die entstandene Flüssigkeit erstarrt nach dem Erkalten nur theilweise und besteht grösstentheils aus Thionylchlorür und Pyroschwefelsäurechlorid:



Auch bei längerem Aufbewahren erleidet die Verbindung eine Veränderung, indem sie sich (auch in Glasröhren eingeschmolzen) in eine gelbe Flüssigkeit verwandelt. Dieselbe ist noch nicht untersucht; vielleicht besteht sie aus der theoretisch möglichen Isomeren



Die Einwirkung auf Schwefelsäurehydrat und auf Schwefelkohlenstoff ist durch folgende Gleichungen ausgedrückt:



$\dagger \text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}_4 + 5\text{CS}_2 = 3\text{COCl}_2 + 2\text{CO} + 6\text{SO}_2 + 7\text{S}_2\text{Cl}_2 + 4\text{SOCl}_2$
 Besonders die letzte Umsetzung ist wegen der massenhaften Entwicklung von Phosgen bemerkenswerth. Auf Phosphorsuperchlorid wirkt die Verbindung selbst beim Erwärmen nicht ein. — Auch durch Einwirkung von SO_2 auf sehr stark abgekühlten mit Chlor gesättigten Chlorschwefel (Vgl. diese Ber. V, 925) bildet sich etwas einer festen Substanz, welche mit Schwefeloxytetrachlorid identisch zu sein scheint. Wir behalten uns das weitere Studium des Schwefeloxytetrachlorids vor, und der eine von uns wird auch analoge Verbindungen, wie $\text{SnCl}_3 - \text{O} - \text{SO}_2\text{Cl}$, $\text{CrO}_2\text{Cl} - \text{O} - \text{SO}_2\text{Cl}$ darzustellen versuchen.

Karlsruhe, den 18. Juli 1873.

271. A. Michaelis und G. Koethe: Ueber die Einwirkung von schwefligsaurem Natron und von schwefliger Säure auf Jodblei.

(Eingegangen am 20. Juli.)

S. Zinno¹⁾ gibt an, dass sich durch Einwirkung von Jod auf schwefligsaures Natron ein jodschwefligsaures Natron $\text{J}_2\text{SO}_2(\text{ONa})_2$ durch direkte Addition erhalten lasse. Da uns dieses Salz und besonders die Bildung desselben für die Constitution der schwefligen Säure von grosser Wichtigkeit schien, so haben wir die Versuche Zinno's wiederholt, aber durchgehends negative Resultate erhalten.

Nach Zinno sollen 127 Grm. Jod zu einer abgekühlten Lösung von 63 Grm. schwefligsaurem Natron hinzu gesetzt, geradeauf jodschwefelsaures Natron bilden, und dies mit essigsaurem Blei dann einen weissen und nicht einen gelben (von gebildetem Jodnatrium herrührenden) Niederschlag geben. Bei Ausführung dieses Versuches entwickelte sich, sowohl in verdünnten als concentrirten Lösungen des schwefligsauren Natrons auch bei starker Abkühlung stets nach Zusatz von etwa der Hälfte der angegebenen Menge Jod schweflige Säure, und die Flüssigkeit enthielt dann Jodnatrium und schwefelsaures Natron. Sie gab deshalb auch stets mit essigsaurem Blei einen gelben Niederschlag. Wurde dagegen nur wenig Jod zu dem schwefligsauren Natron gesetzt, so wurde in der That mit essigsaurem Blei ein weisser Niederschlag erhalten, der sich aber als schwefligsaures Blei erwies. Bei näherer Untersuchung stellte es sich heraus, dass Jodblei sich durch schwefligsaures Natron vollständig in schweflig-

¹⁾ N. Rep. Pharm. 20, 449.

saures Blei und Jodnatrium umwandeln lässt. Diese Umwandlung beruht jedoch nicht auf einfacher Umsetzung, sondern auf Massenwirkung, denn erst bei Zusatz von nahezu 2 Molekülen SO_2 Na₂ auf 1 Mol. PbJ_2 ist die Umwandlung vollständig. Zinno giebt auch an, dass durch Einwirkung von Jod auf schweflige Säure eine Flüssigkeit erhalten werde, die mit essigsaurem Blei einen weissen Niederschlag gibt. Dies ist allerdings richtig, doch beruht die Reaction nicht auf Bildung von Jodschwefelsäure, sondern darauf, dass auch Jodblei durch überschüssige schweflige Säure in der Kälte nur theilweise, in der Wärme fast vollständig in schwefligsaures Blei und freie Jodwasserstoffsäure übergeführt wird. So wurden 49.0 C.C. concentrirte wässrige, schweflige Säure mit 0.7 Grm. PbJ_2 in ein Kölbchen eingeschmolzen und 4 Tage lang sich selbst überlassen; das Filtrat enthielt dann 0,307 Grm. Jod, während in dem Jodblei 0.3857 Grm. Jod enthalten waren. Der unlösliche Rückstand war dabei fast vollständig weiss geworden. Es scheint uns diese Wirkung des schwefligsauren Natrons und der schwefligen Säure von einigem Interesse; die schweflige Säure muss jedenfalls eine grössere Affinität zu dem Blei haben als Jodwasserstoffsäure. Weitere Zahlenangaben werden wir später mittheilen. Auch die übrigen Methoden, die Zinno zur Bildung der Jodschwefelsäure angiebt, werden wir einer Prüfung unterwerfen.

Karlsruhe, den 18. Juli 1873.

272. A. Mitscherlich: Eine direkte Bestimmung der Bestandtheile der Kohlenstoffverbindungen durch eine Verbrennung.

(Eingegangen am 20. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Vor einigen Jahren wurde von mir eine Methode der Bestimmung von Sauerstoff und Wasserstoff in organischen Körpern mittelst Verbrennung durch Chlor angewendet¹⁾. Durch Benutzung von Kaliumplatinchlorid statt des Chlors wurde diese Methode so verbessert, dass ausser den genannten Metalloiden auch Kohlenstoff zugleich durch eine Verbrennung bestimmt werden konnte²⁾. Es hatten diese Analysen mehrere Uebelstände, wie das unangenehme Arbeiten mit Chlor, die Entstehung von Chlorkohlenstoffen und die verhältnissmässig mühsame Ausführung. Eine Reihe von kleineren Untersuchungen, die mit diesen Arbeiten zusammenhängen, werde ich seiner Zeit veröffentlichen. Jetzt ist es mir gelungen, eine Methode ausfindig

¹⁾ Poggendorff's Annalen der Physik u. z. w. Bd. 120. S. 586. Fresenius Zeitschrift für analytische Chemie Jahrg. 1867.

²⁾ Diese Berichte 1868.

zu machen, die im Allgemeinen nicht langwieriger und schwieriger ist wie die Verbrennung der organischen Körper durch Kupferoxyd, welche aber gestattet, ausser Kohlenstoff und Wasserstoff vorzüglich Sauerstoff, ferner Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Phosphor und wahrscheinlich auch Stickstoff durch eine Analyse direkt und genau zu bestimmen.

Um dieses auszuführen, werden die Kohlenstoffverbindungen mit Quecksilberoxyd verbrannt. Unter der Temperatur, bei der Quecksilberoxyd zerlegt wird, entsteht hierbei Wasser, Kohlensäure und Quecksilber. Durch Wägung der Kohlensäure und des Wassers wird wie gewöhnlich Kohlenstoff und Wasserstoff bestimmt; durch Wägung des Quecksilbers wird die Quantität Sauerstoff festgestellt, die zur Verbrennung gedient hat, und durch Abziehen derselben von der in der Kohlensäure und in dem Wasser vorhandenen wird die Sauerstoffmenge der zu untersuchenden Kohlenstoffverbindung gefunden. Es wird hierbei also die Quantität Sauerstoff einer organischen Verbindung nicht durch den Verlust, sondern durch Wägungen ermittelt. Ist Chlor, Brom oder Jod in den zu untersuchenden Körpern vorhanden, so verbinden diese sich bei der Verbrennung mit dem frei werdenden Quecksilber und werden durch Wägung bestimmt. Schwefel und Phosphor in organischen Körpern werden beim Erhitzen mit dem genannten Oxyde in schwefel- und phosphorsaures Quecksilberoxyd übergeführt, aus dem die Menge derselben berechnet wird.

Zu einer grösseren Zahl von Verbrennungen reicht meist ein Rohr von gut gekühltem, nicht schwer schmelzbarem Glase aus. Für die Untersuchung bleibt es an beiden Seiten offen.

Das zu den Analysen gebrauchte Quecksilberoxyd ist zum Theil das chemisch reine, rothe, pulverförmige des Handels und zum Theil rothes Quecksilberoxyd in Stücken, welches man ab und zu mit dem letzteren zugleich bekommt, und welches leicht dadurch bereitet werden kann, dass man das pulverförmige mit concentrirter Salpetersäure versetzt und nachher von dieser durch Erhitzen wieder befreit.

Die atmosphärische Luft im Verbrennungsrohr, welche beim Erwärmen das metallische Quecksilber etwas oxydiren würde, wird durch Stickstoff angetrieben. Um diesen zweckmässig darzustellen und stets rein zu behalten, wird in einen fast ganz mit atmosphärischer Luft gefüllten Glasgasometer Stickoxyd hineingelassen, bis ein schwacher Ueberschuss desselben vorhanden ist. Dieser letztere wird beim Gebrauch des Stickstoffs durch Chlorsäure und Zinnchlorür wieder vollständig entfernt.

Als Verbrennungsöfen können die gewöhnlichen benutzt werden. Die Wärme aber, welche dem Verbrennungsrohr bei diesen meist nur von unten zugeführt wird, muss mehr von den Seiten hinzutreten, damit nicht an den zu stark erhitzten Stellen Quecksilberoxyd zerlegt

wird, und damit stets die Färbung des oberen Quecksilberoxydes erkennen lässt, dass die Temperatur an keiner Stelle zu hoch ist.

Während die Absorptionsapparate für Kohlensäure und Wasser gewogen werden, wird das Quecksilberoxyd im Verbrennungsrohr bis zur dunkelbraunen Färbung in einem Strom von trockener atmosphärischer Luft erhitzt, und die Theile der Apparate, die feucht sein könnten, werden durch gelindes Erwärmen getrocknet. Nach dem Erkalten werden die zu untersuchenden Substanzen in das Quecksilberoxyd gebracht und mit diesem innig gemengt. Eine solche Mischung ist für den Verlauf der Untersuchung von vorzüglicher Bedeutung, weil, je inniger dieselbe stattgefunden hat, desto besser die Analyse von statten geht. Nach dieser Operation wird das Verbrennungsrohr mit gereinigtem Stickstoff gefüllt und die Substanz nach Absperrung dieses Gases durch Erhitzen des Quecksilberoxydes bis beinahe zur schwärzlichen Färbung verbrannt.

Nachdem die Verbrennung vollständig erfolgt ist, werden die Gasarten durch Stickstoff aus dem Rohr gedrängt, die Absorptionsapparate für Wasser und Kohlensäure entfernt und das gebildete Quecksilber durch einen stärkeren Stickstoffstrom in ein gewogenes Rohr sublimirt und in diesem bestimmt.

Bei der Verbrennung von Nitroverbindungen entsteht Stickoxyd. Um die Menge dieses Gases zu ermitteln, wird zwischen den Absorptionsapparat für Kohlensäure und den für Wasser ein gewogener Apparat mit Chromsäure und Zinnchlorür gebracht. Aus dem aufgenommenen Stickoxyd wird dann der Sauerstoff gefunden und in Rechnung gezogen.

Wie oben angeführt, wird nach beendigter Analyse Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff bestimmt.

Bei der Analyse von chlor-, brom- oder jodhaltigen Körpern wird die Verbrennung in gleicher Weise, wie oben angegeben, ausgeführt. Nach Beendigung derselben sublimirt statt des Quecksilbers ein Gemenge der Quecksilberverbindungen der genannten Körper mit metallischem Quecksilber in das gewogene Rohr. In diesem Gemenge wird die Quantität des Chlors, Broms und Jods aus den Verbindungen mit Quecksilber, sowie die des zur Verbrennung gebrauchten Sauerstoffs aus dem gesammten Quecksilber bestimmt.

Bei schwefel- und phosphorhaltigen Körpern entsteht durch Erhitzen mit Quecksilberoxyd Schwefel- und Phosphorsäure, welche nach der Verbrennung aus dem Quecksilberoxyd durch Kali ausgezogen werden. Die Bestimmung der Quantität dieser Metalloide aus den Kalisalzen geschieht nach bekannten Methoden.

Nach oben angegebenen Verfahren sind aus den verschiedenen Gruppen von organischen Verbindungen eine grosse Anzahl Körper analysirt worden. Für alle hat sich dasselbe brauchbar gezeigt.

Die Genauigkeit und Sicherheit der Bestimmung des Wasserstoffs und Kohlenstoffs stehen den gebräuchlichen Methoden in keiner Weise nach. Der Gesamtfehler einer Analyse darf ein halbes Procent nicht übersteigen. Der gestattete Raum erlaubt es hier leider nicht, eine ausführliche Beschreibung der Methode und eine Reihe von Analysen zu geben, durch welche erst ein Urtheil über dieselbe gefällt werden kann. In andern Zeitschriften wird das beschriebene Verfahren mit den ausgeführten Analysen demnächst ausführlich und durch Zeichnungen erläutert veröffentlicht werden.

Münden, Juli 1878.

273. C. Engler: Ueber das Anilido-Acetonitril.

(Eingegangen am 22. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einer in den Annalen der Chemie und Pharmacie (Bd. CXLIX, S. 296) veröffentlichten Abhandlung über nitrirte und amidirte Nitrile habe ich gelegentlich auch eine kurze Notiz über die Darstellung des einfach gechlorten Acetonitrils gegeben. Die dort über diese Verbindung gemachten Angaben sind allerdings, wie Hr. L. Bisschopinck in seiner Mittheilung über die gechlorten Acetonitrile (diese Ber. VI, S. 731) richtig bemerkt, noch sehr unvollständig, machen aber auch keineswegs den Anspruch auf Vollständigkeit. Ich bemerkte damals, dass ich beabsichtigte, mit dem Monochloracetonitril weitere Versuche anzustellen, wurde aber durch andere Arbeiten an Vollendung derselben verhindert, weshalb ich jetzt, da ich in nächster Zeit mich mit diesem Gegenstande nicht befassen kann, diejenigen Resultate veröffentliche; welche mir jene Versuche ergaben, und die ich auch schon vor längerer Zeit in einer Sitzung der Gesellschaft mündlich mitgetheilt habe.

Das Monochloracetonitril, welches ich zu den folgenden Versuchen verwandte, stellte ich durch Destillation eines Gemisches molekularer Mengen Chloracetamids und wasserfreier Phosphorsäure dar. Da bei der ersten Destillation noch Monochloracetamid mit überdestillirt, muss zur Darstellung des reinen Productes noch zweimal Phosphorsäure destillirt werden. Die von Bisschopinck über die Eigenschaften des Monochloracetonitrils gemachten Angaben stimmen mit den von mir gefundenen ziemlich gut überein; eine farblose Flüssigkeit von stechendem Geruch, vom spec. Gew. 1.198 bei 20°. Der Siedepunkt liegt nach meinen Beobachtungen bei 126—127°, während Bisschopinck 123—124° angiebt; auch ist die Flüssigkeit, entgegen der Angabe dieses Chemikers, nicht ohne Zersetzung flüchtig; bei jeder Destillation tritt etwas Salzsäure auf.

Anilido-Acetonitril, $\text{N}:\text{C}.\text{CH}^3 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}^6\text{H}^5 \\ \text{H} \end{array} \right\}$

Man erhält diese Verbindung durch Einwirkung von Anilin auf Monochloracetonitril. Schon beim Vermischen der beiden Flüssigkeiten findet unter Erwärmung Einwirkung statt. Die Reaction verläuft jedoch günstiger und vollständiger, wenn man 1 Mol. des geschlorten Acetonitrils mit etwas mehr als 2 Mol. Anilin in Aether löst und diese ätherische Lösung im zugeschmolzenen Rohr 2 Tage lang auf 80—90° erhitzt. Filtrirt man alsdann von dem ausgeschiedenen salzsauren Anilin ab und verdampft den Aether auf dem Wasserbade, so hinterbleibt das rohe Anilido-Acetonitril als ein Syrup. Um es von noch beigemischem Anilin zu befreien, wird es in ätherischer Lösung mit verdünnter Essigsäure wiederholt durchgeschüttelt, wobei nur das Anilin, nicht aber die neue Base in die essigsäure Flüssigkeit geht. Letztere nimmt dabei zu Anfang eine schöne grüne Färbung an. Die nach Verdunsten des Aethers zurückbleibende Masse wird in starker Salzsäure gelöst und dann partiell mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gefällt. Es fällt zuerst ein braunes Harz, das durch Filtration getrennt wird, und hierauf die Base selbst. Letztere wird wieder mit Aether ausgeschüttelt, noch einmal mit verdünnter Essigsäure behandelt und diese ganze Operation noch einmal wiederholt.

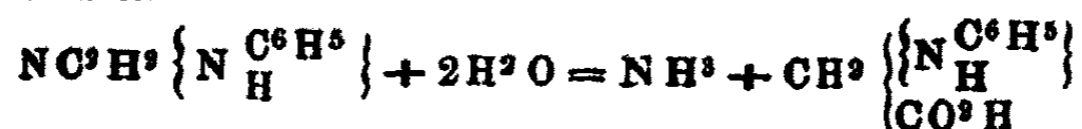
Da die Base beim Destilliren sich theilweise zersetzt, wurde sie zur Analyse nur einige Stunden auf 105° erhitzt. Es wurden gefunden 72.45, 72.50 und 72.61 C und 6.34, 6.33 und 6.45 H, während die Formel 72.72 C und 6.06 H verlangt.

Das Anilidoacetonitril bildet in dem Zustand der Reinheit, in welchem ich es bis jetzt dargestellt habe, ein dickes gelb gefärbtes Oel, das in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich ist, sich dagegen leicht in Alkohol, Aether und in concentrirten Säuren löst.

Das salzsaure Salz, welches man durch Vermischen etwa gleicher Volumina der Base und concentrirter Salzsäure nach dem Erkalten direct als eine weisse krystallinische Masse erhält, wird beim Vermischen mit einem Ueberschuss von Wasser unter Abscheidung der freien Base wieder zersetzt.

Die Verbindungen mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Oxalsäure sind nicht krystallisirbar.

Beim Erhitzen der Base mit concentrirter Kalilauge wird sie unter theilweiser Lösung und unter Ammoniakentwicklung zersetzt, und beim Erkalten scheidet sich aus der alkalischen Lauge eine in feinen Nadeln krystallisirende farblose Verbindung aus, die ihren Eigenschaften als auch ihrer Entstehungsweise nach höchst wahrscheinlich Phenylglycocoll ist:



Als Zwischenproduct entsteht ein äusserst penetrant riechender Körper, der nicht isolirt wurde, aber vielleicht Anilidoacetamid ist, welches dann beim weiteren Erhitzen mit Kalilauge das erwähnte Phenylglycocoll bilden kann.

Halle, im Juli 1873.

274. A. Emmerling und C. Engler: Notiz über die Reductionsproducte des Acetophenons mit Natriumamalgam.

(Eingegangen am 22. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Im Anschluss an die von Hrn. T. D. Barry gemachten Beobachtungen (s. d. folg. Abh.) berichtigen wir eine früher von uns gemachte Angabe (diese Ber. IV, S. 147) dahin, dass der an jener Stelle als secundären Aethylbenzolalkohol beschriebene Körper nicht dieser Alkohol, sondern das Pinakon des Acetophenons ist. Die beiden Verbindungen unterscheiden sich (abgesehen von dem doppelt so grossen Molekulargewicht des Pinakons) in ihrer Zusammensetzung nur durch 1 Atom Wasserstoff von einander. Secundärer Aethylbenzolalkohol:



Drei vorläufige Analysen, auf Grund deren wir den Körper für den Alkohol nahmen, ergaben 78.95, 78.88 und 77.81 C, sowie 7.85, 7.83 und 8.50 H. Der Alkohol verlangt 78.7 C und 8.2 H, das Pinakon 79.3 C und 7.4 H. Neuerdings ausgeführte Analysen ergaben 79.02, 79.11 und 78.97 C sowie 7.62, 7.55 und 7.69 H. Die zu den letzten Analysen verwendete Substanz wurde vorher geschmolzen (Schmelzpunkt 120°) und, da die Verbrennung sehr schwer erfolgt, sehr langsam verbrannt. Die dabei erhaltenen Zahlen sowohl, als insbesondere auch die allgemeinen Eigenschaften dieses Körpers sprechen entschieden dafür, dass er das Pinakon ist.

Je nachdem dieses Pinakon des Acetophenons aus verdünntem Weingeist oder aus dem zu gleicher Zeit entstehenden Acetophenon-Alkohol auskrystallisirt, erhält man es entweder in langen, spiessigen Krystallen oder in Form von kurzen Prismen, welche das Aussehen von Würfeln haben, deren Ecken durch Octaederflächen stark abgestumpft sind. Die Messung der Krystalle ergab jedoch eine quadratische Säule mit aufgesetzter Pyramide zweiter Ordnung und stark ausgebildeten Endflächen.

Phosphorpentachlorid wirkt auf das Pinakon ein und bildet ein Chlorid, welches, wenn die Pinakonbindung durch den Sauerstoff stattfindet, höchst wahrscheinlich identisch ist mit dem aus dem Acetophenonalkohol zu erhaltenden Chlorid: $\text{C}^6\text{H}^5 \cdot \text{C}^{\text{H}}_{\text{Cl}} \cdot \text{CH}_3$.

Der secundäre Aethylbenzolalkohol $C^6H^5 \cdot C \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} CH_3$ entsteht neben dem Pinakon bei der Einwirkung von Natrium-Amalgam auf die wässrig-alkoholische Lösung des Acetophenons. Unterwirft man man das Rohproduct einer Destillation, so geht etwa die Hälfte zwischen 190 und 210° über, und aus dem Uebergegangenen lässt sich der Alkohol durch mehrmaliges Fractioniren in reinem Zustande darstellen.

Die Analysen ergaben bezüglich des Kohlenstoffgehaltes genügende Resultate (78.58, 78.92, 78.90 statt der berechneten 78.68 pCt.), dagegen fanden wir den Wasserstoffgehalt auch bei vorsichtigst geleiteter Verbrennung noch immer zu niedrig (7.60, 7.91, 7.76, 7.88 statt 8.20 pCt.). Die Ursache dieser Differenzen ist uns noch unbekannt; immerhin aber wäre es möglich, dass der Alkohol trotz wiederholter Behandlung mit Natriumalgam doch noch etwas Acetophenon enthält, dessen Siedepunkt fast ganz derselbe wie der dieses Alkohols ist und der 80.00 pCt. C und 6.66 H pCt. verlangt. Vielleicht auch findet beim Stehen des Alkohols an der Luft eine allmälige Oxydation und Rückbildung von Acetophenon statt. Dafür spricht wenigstens das Auftreten von Wasser beim jedesmaligen Destilliren des vorher vollkommen wasserfreien Alkohols.

Dieser Acetophenon-Alkohol bildet eine farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit von höchst unangenehmem Geruch; er ist unlöslich in Wasser, in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischbar. Sein spec. Gewicht ist 1.013, sein Siedepunkt liegt bei 202—203°.

Trocknes salzsaures Gas wirkt schon in der Kälte unter Bildung eines Chlorides darauf ein, während gleichzeitig Wasser entsteht. Das gebildete Chlorid setzt sich mit Alkohol leicht um, sehr schwer dagegen mit Ammoniak. Ueber diese und einige anderen Derivate des Acetophenons, die wir neuerdings erhalten haben, werden wir noch in einer ausführlichen Mittheilung berichten.

Halle, im Juli 1873.

275. Thomas Dykes Barry: Ueber das Propiophenon.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium Halle a./S.)

(Eingegangen am 22. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Schon seit einiger Zeit bin ich mit der Darstellung und Untersuchung des Propiophenons $C^6H^5 \cdot CO \cdot C^2H^5$ und seiner Derivate beschäftigt. Ich erlaube mir jetzt eine kurze Mittheilung darüber zu machen, indem ich mir vorbehalte später einen ausführlicheren Bericht zu liefern.

Während man bisher das Propiophenon nur durch Einwirkung von Zinkaethyl auf Chlorbenzoyl darstellte, habe ich der gewöhnlich zur Be-

reitung der gemischten Ketone benutzten Methode folgend, durch trockene Destillation eines innigen Gemenges von benzoesaurem und propionsaurem Calcium das Propiophenon (Aethylphenylketon) gewonnen. Durch Rectification des Rohdestillats bekommt man dasselbe als eine schwach gelb gefärbte und stark Licht-brechende Flüssigkeit von angenehmem Geruch.

Der Siedepunkt liegt nach meinen Versuchen bei $208-210^{\circ}$, Kalle (Ann. d. Chem. CXIX, 165) giebt 210° ; Popoff (d. Ber. IV, 720) $208-212^{\circ}$ an.

Bei der Analyse wurde erhalten 80.60 und 80.61 pCt. C.; 7.46 und 7.48 pCt. H.; während sich aus der Formel 80.59 pCt. C. und 7.46 pCt. H berechnen.

Das Keton ist im Wasser kaum löslich; leicht und in jedem Verhältniss dagegen in Alkohol und in Aether.

Saures schwelligsaures Natron geht mit dem Keton keine Verbindung ein.

Krystallisirtes Nitropropiophenon, $C^6H^4NO^2.CO.C^3H^5$. Wie bei der Einwirkung auf das Acetophenon so bildet bei der Einwirkung auf das Propiophenon rothe rauchende Salpetersäure zwei isomere Nitroprodukte.

Trägt man nur sehr kleine Mengen des Ketons in überschüssige Säure unter rascher Abkühlung ein, lässt dann die Mischung 5 bis 10 Minuten stehen und giesst in Wasser, so scheidet sich eine nach kurzer Zeit zu Krystallnadeln erstarrende Nitroverbindung aus, die sich bei der Analyse als Mononitro-Propiophenon erwies.

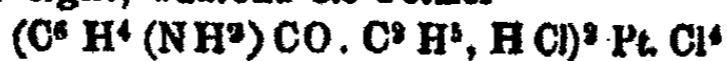
Bei der Analyse wurde gefunden: 60.68 und 60.61 pCt. C.; 4.93 und 4.95 pCt. H., während sich aus der Formel 60.33 pCt. C., und 5.02 pCt. H. berechnen.

Aus absolutem Alkohol krystallisirt dieses Nitroketon in gut ausgebildeten prismatischen Kryställchen, die bei 100° schmelzen, aber erst bei 95° wieder erstarren.

Syrupartiges Nitropropiophenon. Trägt man das Keton in schwach erwärmte rothe rauchende Salpetersäure ein, lässt die Einwirkung so weit steigen, dass rothe Dämpfe auftreten und giesst erst dann das Produkt in Wasser, so erhält man ein syrupförmiges Nitroprodukt.

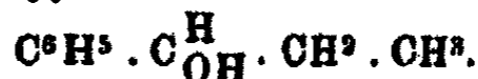
Amidopropiophenon $C^6H^4NH^2.CO.C^3H^5$. Löst man krystallisirtes Nitropropiophenon in absolutem Alkohol, setzt Zinnfolie und rauchende Salzsäure in kleinen Portionen zu, so lange noch Erwärmung eintritt, so wird die NO_2 -Gruppe zu Amid reducirt. Zur Abscheidung der Amidverbindung verjagt man die Hauptmasse des Alkohols, fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff und entzieht dieselbe dem eingengten Filtrat durch Uebersättigen mit Aetznatron und Schütteln mit Aether. Der Aether hinterlässt das Amido-

propiophenon als eine syrupartige, nach Erdbeeren riechende Flüssigkeit. Bei der Analyse wurde erhalten: 72.57 und 72.55 pCt. C.; 7.34 und 7.34 pCt. H.; während sich aus der Formel 72.48 pCt. C. und 7.38 pCt. H. berechnen. Mit Salzsäure bildet sich ein leicht lösliches krystallisirbares Salz, dessen concentrirte wässrige Lösung mit Platinchlorid eine körnig krystallinische Verbindung ausscheidet. Vom letzteren wurde eine Platinbestimmung ausgeführt, welche 27.80 pCt. Pt. ergab, während die Formel



27.74 verlangt.

Secundärer Propyl-Benzolalkohol



Bei der Behandlung des Ketons mit Natriumamalgam in verdünnter alkoholischer Lösung geht derselbe in eine syrupöse Flüssigkeit über, aus welcher sich durch Destillation der Propyl-Benzolalkohol isoliren lässt. Derselbe siedet bei $210-211^\circ$. Immer findet beim Destilliren eine geringe Zersetzung unter Wasserabscheidung statt. Die Analyse gab: 79.39 und 8.83 pCt. C.; 8.83 und 8.85 pCt. H.; während sich aus der Formel 79.41 pCt. C. und 8.83 pCt. H. berechnet.

Der vom Rohprodukte hinterbleibende Destillationsrückstand nimmt nach dem Erkalten feste Consistenz an und besteht im Wesentlichen wahrscheinlich aus dem Pinakon des Propiophenons, welches ich aber noch nicht in krystallisirter Form enthalten habe.

Halle, im Juli 1873.

276. Limpricht: Ueber Sulfo-Orthotoluidinsäure.

(Eingegangen am 24. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Der Güte des Hrn. Dr. Martius verdanke ich Proben einiger Präparate, die in der Anilinfabrik zu Rummelsburg dargestellt wurden. Ich habe sie zur Ausführung einer Reihe zusammenhängender Untersuchungen im hiesigen Laboratorium verwandt und muss nothgedrungen schon jetzt die Resultate der Arbeit veröffentlichen, welche Hr. Gerver mit dem Pseudotoluidin ausgeführt hat, weil dieses bis auf den letzten Tropfen verbraucht worden ist. Die gestellte Aufgabe war Untersuchung der Sulfosäure des Pseudotoluidins zur Vergleichung mit den Sulfosäuren der beiden anderen Toluidine, über welche hier gleichzeitig Arbeiten in Ausführung begriffen sind; auch das Studium der aus den Sulfonitrotoluolsäuren durch Reduction sich bildenden Amidosäuren ist in den Plan aufgenommen und hat bereits bemerkenswerthe Resultate geliefert.

Das Pseudotoluidin wurde durch Umwandlung in das oxalsaure Salz von geringen Mengen Anilin und Paratoluidin befreit und erwies sich, nach der empfindlichen Methode von Rosenstiehl geprüft, vollkommen frei von diesen Basen. Bei vorsichtigem Erhitzen mit reiner rauchender Schwefelsäure entstanden daraus zwei isomere Säuren von der Zusammensetzung C_7H_6N, SO_3H , von welchen die eine gut krystallisirt und schwer löslich in Wasser ist, die andere aus der syrupförmigen Mutterlauge in undeutlichen, in Wasser sehr leicht löslichen Mengen sich absetzt. Nur die erste schwerer lösliche Säure wurde in zur Untersuchung hinreichender Menge gewonnen.

Diese, die Sulfo-Orthotoluidinsäure, krystallisirt in gelblichen schieferhombischen Tafeln oder Säulen, welche 1 Mol. Krystallwasser enthalten, das beim Liegen an der Luft theilweise, bei 120° vollständig entweicht. In heissem Wasser ist sie leicht löslich, bei $17^\circ.5$ nehmen 100 Th. Wasser 6.46 Th. der krystallisirten Säure auf, in verdünntem Weingeist ist sie wenig, in absolutem Alkohol, in Aether, Benzol und Chloroform nicht löslich. Beim Erhitzen im Röhren zersetzt sie sich in ziemlich hoher Temperatur ohne vorher zu schmelzen.

Kaliumsalz $C_7H_6NSO_3K, \frac{1}{2}H_2O$; leicht lösliche, atlasglänzende Krystalle.

Natriumsalz $C_7H_6NSO_3Na, H_2O$; federförmige Krystalle.

Bariumsalz, $(C_7H_6NSO_3)_2Ba, 3H_2O$; leicht lösliche sechseckige Säulen.

Bleisalz $2(C_7H_6NSO_3)_2Pb, 1\frac{1}{2}H_2O(?)$; derbe sechseckige Säulen.

Silbersalz $C_7H_6NSO_3Ag$; schwer lösliche weisse Blättchen.

Die Säure liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat Pseudotoluidin.

Brom zur wässrigen Lösung der Säure gefügt bringt einen Niederschlag von Tribromtoluidin hervor, während eine gebromte Säure $C_7H_5Br_3NSO_3H, H_2O$ gelöst bleibt. Das Tribromtoluidin bildet oft zolllange weisse Nadeln, die bei 112° schmelzen. Aus reinem Pseudotoluidin direct mit Brom dargestelltes Jodbromtoluidin besass zwar dasselbe Aussehen, schmolz jedoch schon bei $105-106^\circ$. Die gebromte Sulfo-Orthotoluidinsäure krystallisirt in langen weissen Nadeln, die in heissem Wasser und Weingeist leicht löslich sind, an der Luft verwittern, bei 120° das Krystallwasser vollständig verlieren und in hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen, sich zersetzen.

Bariumsalz $(C_7H_5Br_3NSO_3)_2Ba, 4H_2O$; lange weisse Nadeln.

Bleisalz $(C_7H_5Br_3NSO_3)_2Pb, 3H_2O$; ziemlich schwer lösliche Säulen.

Silbersalz; weisser aus Nadeln bestehender Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser sich dunkel färbt.

Beim Erhitzen der Säure mit Kalihydrat tritt bei 112° schmelzendes Tribromtoluidin auf.

Beim Einleiten salpetriger Säure in mit Eis abgekühlten Alkohol (95 pCt.), in welchem die zerriebene Sulfo-Orthotoluidinsäure suspendirt ist, bildet sich eine Diazoverbindung $C_7H_6N_2SO_3$. Sie ist ein weisses Pulver, das beim Erhitzen und Daraufschlagen verpufft, sich nicht in Weingeist, leicht in Wasser löst. Aus ihr wurden nach den durch Griess Untersuchungen bekannten Methoden eine Sulfotoluolsäure, eine Sulfobromtoluolsäure und eine Sulfokresolsäure dargestellt, welche sich wesentlich verschieden von den schon bekannten gleich zusammengesetzten Säuren zeigten.

Die Sulfotoluolsäure bildet sich beim Erhitzen mit absolutem Alkohol unter (um 400 Mm. Quecksilbersäule) erhöhtem Druck. Ihre syrupdicke Lösung erstarrte auch nach längerem Stehen im Vacuum nicht, ebensowenig konnte ihr Chlorür zum Krystallisiren gebracht werden und das aus diesem dargestellte Amid bildete schöne säulenförmige Krystalle, die bei 148° schmolzen.

Die Sulfobromtoluolsäure, bei Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf die Diazoverbindung entstehend, konnte nicht in Krystallen erhalten werden. Ihr Bariumsalz $(C_7H_6BrSO_3)_2Ba, 8H_2O$, schied sich in weissen warzenförmigen Krystallen ab; auch das Bleisalz krystallisirte schlecht. Das Chlorür war syrupförmig und das Amid bestand aus mikroskopischen wetzsteinförmigen Krystallen, die bei 156—157° schmolzen.

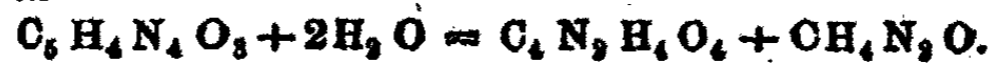
Die Sulfokresolsäure bildete sich beim Erhitzen der Diazoverbindung mit Wasser. Sie schießt in äusserst zerflüsslichen Krystallen an und bildet ein Bariumsalz $(C_7H_7OSO_3)_2Ba, 2\frac{1}{2}H_2O$, das in sehr leicht löslichen, büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisirt und ein Bleisalz $(C_7H_7OSO_3)_2Pb, 2\frac{1}{2}H_2O$, das gleichfalls leicht löslich ist und ähnliche Krystallform besitzt.

Greifswald, den 22. Juli 1873.

277. E. Mulder: Ueber von Harnsäure abgeleitete Körper.

(Eingegangen am 24. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Dialursaurer Harnstoff. Mit verdünnter Salpetersäure giebt Harnsäure Dialursäure (übergehend in Alloxantin oder Alloxan) und Harnstoff:



Es war darum nicht ohne Interesse, Eigenschaften von dialur-

saurem Harnstoff kennen zu lernen. Um die Verbindung zu erlangen, wurde Dialursäure, bereitet durch Zinnchlorid und 7 Gewichtstheilen Allozan, unter Erwärmung in Wasser aufgelöst, mit 8 Gewichtstheilen Harnstoff versetzt und die Auflösung in einer Flasche stehen gelassen, angefüllt mit Wasser und luftdicht geschlossen. Bald wurde ein sternförmig krystallisirter Körper abgesetzt. Unter einem Exsiccator getrocknet, führte er analysirt zu der Formel: $C_4 N_2 H_4 O_4 \cdot OH_2 N_2 O$:

	Versuch.	Theorie.
Kohlenstoff	29.9	29.4
Wasserstoff	4.8	3.0
Stickstoff	27.4	27.4

Dialursaurer Harnstoff ist wenig auflöslich in Wasser, aber auflöslicher wie dialursaures Ammoniak, wie daraus folgt, dass eine kalte Auflösung von dialursaurem Harnstoff mit kohlensaurem Ammoniak einen Niederschlag giebt von dialursaurem Ammoniak. Ein Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak giebt unter Erwärmung kaum eine rothe Färbung, woraus folgt, dass unsere Verbindung so gut wie (vielleicht vollkommen) frei war von Alloxantin. Dialursaurer Harnstoff wurde dann auch viele Monate in einer nicht zugeschmolzenen Röhre mit Luft bewahrt, ohne mehr Reaction auf Alloxantin zu geben, so dass man darin ein Mittel hat, um Dialursäure in Luft zu bewahren. Die wässrige Lösung der Verbindung reagirt sauer, und giebt eine schön blaue Färbung mit Ferridchlorid und Ammoniak (siehe später). Beim Erhitzen auf ungefähr 160° wird Wasser frei, die Masse wird roth gefärbt; Harnsäure jedoch wurde nicht gefunden.

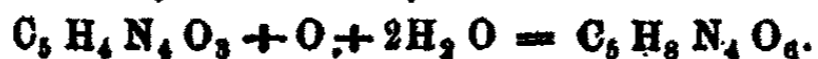
Dialursaurer Harnstoff besitzt die nämliche Formel wie Harnsäure, wenn man die 2 aq., womit letztere krystallisiren kann, mitrechnet.

Wie aus dem Mitgetheilten folgt, findet bei gewöhnlicher Temperatur keine Umlagerung statt zu Harnsäure. Alloxantin scheint mit Harnstoff keine Verbindung zu bilden.

Uroxansäure und Alluransäure. Uroxansäure wird leicht bereitet nach der Methode von Strecker¹⁾, welche ich in soweit modificirte, als nicht abgekühlt, aber bei dem Produkt der Einwirkung von Harnsäure und Potasche, Essigsäure allmählig in Ueberschuss zugesetzt wurde, hernach etwas Alkohol, wobei uroxansaures Kalium sich recht schön als silberglänzende Masse absetzte. Nach Strecker¹⁾ ist die Formel der Uroxansäure von Städeler

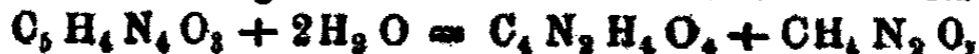


und entsteht bei Oxydation und Hydratation von Harnsäure:

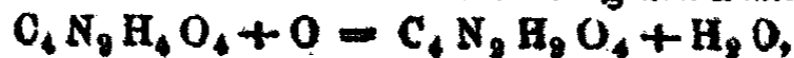


¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 155, 177.

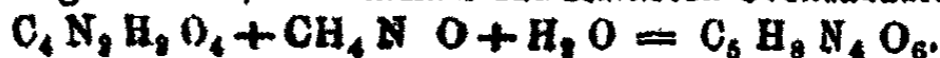
Da Harnsäure umgesetzt werden kann in Dialursäure und Harnstoff:



und Dialursäure durch Sauerstoffaufnahme übergehen kann in Alloxan:



war die Möglichkeit da, dass Alloxan und Harnstoff Uroxansäure geben:



Zu 4 Gewichtstheilen Alloxan wurden 4 Gewichtstheile Harnstoff, beide in wässriger Auflösung, hinzugefügt und die Auflösung unter einem Exsiccator gesetzt. Nach wenigen Tagen hatte sich ein schön sternförmiger, farbloser, krystallisirter Körper abgesetzt, der gewaschen werden kann, da er in kaltem Wasser wenig auflöslich ist. Von vielen Bereitungen dieses Körpers wurden Analysen gemacht, welche zu den Zahlen leiteten:

	I.	II.	III.	IV.	V.
Kohlenstoff	29.2	29.0	28.7	28.8	29.0
Wasserstoff	3.7	3.6	3.5	3.6	3.6
Stickstoff		27.0	27.2	—	—

Berechnet für: $C_5H_2N_4O_6 + H_2O$ $C_5H_2N_4O_6 + H_2O$ $C_5H_2N_4O_6$

Kohlenstoff	28.4	27.3	29.7
Wasserstoff	3.3	3.6	2.9
Stickstoff	26.5	25.4	27.7

I und II. Die Krystallmasse war mit Wasser gewaschen.

III und IV. War aus vielem Wasser auskrystallisirt bei 50—60°.

V. War aufgelöst in verdünnter Potasche und mit Salzsäure gefällt, woraus folgt, dass Alloxan und Harnstoff bei Einwirkung nicht bestehen bleiben.

Die neue Verbindung, welche schwach saure Reaction zeigt, will ich Alluransäure nennen. Alluransäure giebt keine Reaction auf Alloxan mit Ferrosulfat und Ammoniak; mit Ammoniak giebt sie beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur keine Mycomelinsäure (wie Alloxan); sie giebt auch nicht die Murexid-Reaction. Beim Stehen unter einem Exsiccator verliert sie nicht an Gewicht, auch nicht bei 118°. Bei 150° wird sie roth gefärbt ohne anfangs zu schmelzen. Im warmen Wasser ist sie ziemlich auflöslich. Die Auflösung kann gekocht werden, ohne dass Zersetzung einzutreten scheint. Alluransäure ist sehr auflöslich in verdünnter Potasche, und wird aus der Auflösung durch Salzsäure im Ueberschuss niedergeschlagen, wenn die alkalische Auflösung kurze Zeit gestanden hat. Aus kohlensauren Alkalien macht sie keine Kohlensäure frei. Die wässrige Auflösung wird nicht niedergeschlagen durch Silbernitrat, jedoch nach Hinzufügung von etwas Ammoniak, worin der Niederschlag auflöslich ist. Die Auflösung wird nicht gefällt durch Bleizucker, wohl durch Bleiessig (auflöslich in einem Ueberschuss), so auch durch Mercuridnitrat

und Baryt. Beim Erhitzen von Alluransäure mit Barytwasser wird viel Ammoniak frei, der anfangs gebildete Niederschlag wird nicht aufgelöst (Bildung von Baryumcarbonat).

Zur Analyse alluransauren Silbers wurde 1 Gewichtstheil Alluransäure in Wasser aufgelöst, 1 Gewichtstheil Silbernitrat hinzugefügt, hernach etwas Ammoniak, bis eine bleibende Trübung eintrat, und jetzt die Flüssigkeit einen Tag sich selbst überlassen beim Abschluss von Licht. Auf diese Weise lässt sich eine krystallisirte Verbindung erhalten. Die Analyse ergab:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	18.5	—	—
Wasserstoff	2.0	—	—
Stickstoff	—	17.7	—
Silber	—	—	33.4

	$C_5 H_8 Ag N_4 O_8 + \frac{1}{2} H_2 O$	$C_5 H_8 Ag N_4 O_8 + H_2 O$	$C_5 H_8 Ag N_4 O_8$
Kohlenstoff	18.8	18.8	19.4
Wasserstoff	1.8	2.1	1.6
Stickstoff	17.9	17.1	18.1
Silber	33.9	33.0	34.9.

Um die Formel der Alluransäure näher zu bestimmen, wurde auch ein Bleisalz gemacht. Alluransäure wurde mit Bleiessig niedergeschlagen und die Verbindung in einem Strom trockener Luft anfangs bei 100°, später bis 110° erhitzt. Die Analyse ergab die Zahlen:

Kohlenstoff 9.2
Wasserstoff 0.9.

Bei einer anderen Bereitung wurde das Salz im Exsiccator getrocknet und gefunden:

Kohlenstoff 8.6
Wasserstoff 0.9
Stickstoff 4.8.

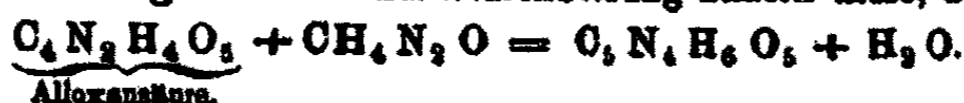
Hieraus folgt, dass das Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Stickstoff nicht mehr ist wie C_5 zu N_4 , sondern wie C_4 zu N_3 , welches auf 8.6 Kohlenstoff 5.0 Stickstoff fordert. Die Alluransäure muss also in eine andere Säure umgesetzt sein und wohl wahrscheinlich in Alloxansäure, welche mit Bleiessig eine Verbindung giebt, nach Trocknen bei 100° von der Zusammensetzung (Schlieper):

Kohlenstoff 9.7
Wasserstoff 0.9,

was ungefähr übereinstimmt mit der Analyse des bei 110° getrockneten Niederschlages. Das Bleisalz wurde in Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur eingedampft; zuletzt krystallisirte ein Körper, welcher wie Alloxansäure krystallisirt und die Eigenschaften dieser Säure besitzt, so z. B. mit

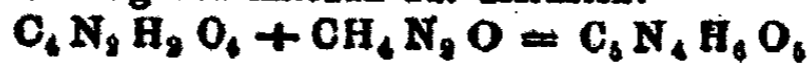
Silbernitrat und Ammoniak eine gelatinöse Verbindung giebt, welche beim Erhitzen Silber abscheidet.

Alluransäure giebt auch mit JH-Wasser Hydantoin, wie Alloxansäure. Zur Vergleichung wurde alloxansaurer Harnstoff gemacht, der in kaltem Wasser sehr löslich ist, und also abweicht von Alluransäure, der er sich übrigens in der Zusammensetzung nähern muss, denn:

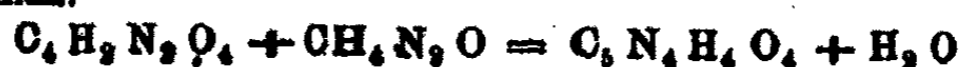


Alloxansäure.

Bei Einwirkung von Alloxan auf Harnstoff:

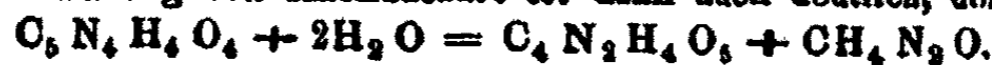


wird, wie aus dem Mitgetheilten folgt, das Alloxan umgesetzt, aber keine Alloxansäure gebildet, sondern Alluransäure, welche frei von Krystallwasser vielleicht die Formel $\text{C}_5\text{N}_4\text{H}_4\text{O}_4$ (= $\text{C}_5\text{N}_4\text{H}_6\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$) besitzt, so dass Harnstoff ähnlich einwirkt auf Alloxan, wie Ammoniak:



Mycoselinsäure.

Die Bildung von Alloxansäure ist dann auch deutlich, denn:



Alluransäure ist leicht auflöslich in verdünnten Alkalien, so auch in Ammoniak. Die Auflösung in Ammoniak giebt frisch bereitet mit einer Säure wieder Alluransäure (nach einiger Zeit nicht mehr, wie mit Alkalien); nach Eindampfen unter einem Exsiccator eine syrupige Masse, worin keine Alloxansäure zu finden war; also muss hier eine andere Zersetzung, vielleicht Addition von H_2O , stattgefunden haben. Beim Stehen der syrupartigen Masse findet jedoch Gasentwicklung statt, weshalb der Process nicht näher verfolgt wurde. Auch mit Potasche konnte keine krystallisirte Verbindung erhalten werden.

Mit verdünnter Essigsäure kann Alluransäure erhitzt werden ohne merkbare Zersetzung, nicht so mit verdünnter Salzsäure. Mit rother Salpetersäure giebt Alluransäure kein Alloxan, aber Parabansäure. Schwefelwasserstoff übt keinen Einfluss aus auf Alluransäure.

Die Mutterlauge der Bereitung von Alluransäure giebt mit Silbernitrat und Ammoniak einen Niederschlag, der beim Erhitzen schwarz wird, enthält also vielleicht Alloxansäure. Es ist von physiologischem Interesse, dass Alloxan und Harnstoff lange Zeit neben einander nicht bestehen können. Wo Harnstoff vorkommt, so in Blut und Harn, ist daher kein Alloxan zu erwarten.

Alloxansilber. Zu 1 Gewichtstheil Alloxan in wässriger Auflösung wurde 2.5 Gr. Silbernitrat hinzugefügt, sodann ein wenig Ammoniak bis zur schwach ammoniakalischen Reaction. Der Niederschlag gab nach Waschen und Trocknen im Exsiccator 61.2 pCt. Silber

($C_4 Ag_2 N_2 O_4$ fordert 60.6 pCt.). In Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff ersetzt gab das Filtrat die Reaction auf Alloxantin mit Ferridchlorid und Ammoniak; die Silberverbindung scheint demnach Alloxan^{fl}ber zu sein. Mit Methyljodid konnte bis jetzt kein krystallisirtes Substitutionsprodukt erhalten werden, mit welcher Reaction wir jedoch noch beschäftigt sind.

Reduction von Alloxan und Parabansäure mit Jodwasserstoff. Bei gewöhnlicher Temperatur findet Reduction statt zu Alloxantin, in einem Wasserbad bis Dialursäure; bis Barbitursäure scheint die Reduction nicht gehen zu können. Parabansäure gab Oxalsäure, also kein Reductionsprodukt.

Oxydation von Mycomelinsäure. Diese Säure giebt mit rother Salpetersäure einen krystallisirten Körper, der kein Alloxan und auch keine Parabansäure ist. Die Mycomelinsäure scheint also ein ziemlich weit entferntes Zersetzungsprodukt von Alloxan zu sein.

Reaction auf Alloxantin und Dialursäure. Alloxantin giebt mit Ferridchlorid und Ammoniak eine schön blaue Färbung, welche ziemlich stabil ist, jedoch bei längerem Erhitzen, und selbst Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, verschwindet. Dialursäure giebt die nämliche Reaction, wobei wohl durch Ferridchlorid anfangs Alloxantin entstehen wird. Die blaue Verbindung, welche mit Ferrosulfat und wenig Ammoniak Alloxan bildet, konnte, wie die obengenannte, eine Verbindung sein von Alloxantin und Ferridoxyd, oder, und so auch die andere, von Alloxan und Ferroxyd. Wahrscheinlich scheint wohl, dass man es hier mit einer Verbindung von Alloxantin und Ferridoxyd zu thun hat; so bildet Alloxantin, wie bekannt, mit Baryt eine violettblaue Verbindung.

Utrecht, den 22. Juli 1873.

278. E. Mulder: Ueber die Einwirkung von Ammoniak auf Bromacetylharnstoff.

(Eingegangen am 24. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Bromacetylharnstoff in einem geschlossenen Gefäss im Wasserbade, wird ein farbloses Produkt erhalten, unauflöslich in Alkohol. Wird dieses behandelt mit verdünnter Schwefelsäure, so löst sich Diglycolamidosäurediuramid auf (siehe diese Berichte V, 1011) und es bleibt ein Gemenge zurück von etwas Bromacetylharnstoff (an seinen Krystallen leicht zu erkennen) und einem andern Körper. Dass etwas Bromacetylharnstoff zurück blieb, liegt nicht etwa daran, dass Ammoniak nicht im Ueberschuss vorhanden war, denn nach der Reaction war der Alkohol stark ammoniakalisch, aber es wird ein wenig Bromacetylharnstoff ein-

geschlossen. Das Gemenge wurde mit Wasser gewaschen, während vieler Tage mit verdünnter Salzsäure stehen gelassen, mit Wasser geschmolzen und in viel Wasser durch wiederholtes Kochen aufgelöst, hernach filtrirt. Es setzte sich ein farbloser krystallisirter Körper ab, während Bromacetylharnstoff in Auflösung blieb. Aus 28 Grm. Bromacetylharnstoff wurde ungefähr 1 Grm. dieses Körpers erhalten. Er krystallisirt in kleinen Nadeln, und setzt sich, mit verdünnter Salzsäure erhitzt, bis er aufgelöst ist, beim Erkalten unverändert ab. Ein Platinsalz war also nicht darzustellen.

Die Analyse ergab:

		$(\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_3 \cdot \text{N} \cdot \text{H}_2\text{O}$ berechnet.
Kohlenstoff	32.5	32.2
Wasserstoff	5.3	5.1
Stickstoff	30.0	29.2

Erhitzt bis 130° verliert der Körper nicht an Gewicht, bis 230° schmilzt er nicht (Diglycolamidosaurediuramid schmilzt bei 195° — 200°) und wird auch nicht sichtbar decomponirt. In seinen Eigenschaften weicht er also sehr ab von Diglycolamidosaurediuramid, nicht so sehr in der Zusammensetzung.

Es verlangt:

	$(\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_3 \cdot \text{NH}_2$
Kohlenstoff	33.1
Wasserstoff	5.0
Stickstoff	32.2

Die Quantität des Körpers, welchen ich beschrieben habe, war zu gering zur Umkrystallisation und um zu bestimmen, ob er ist: Triglycolamidosaurediuramid: $(\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_3 \cdot \text{N}$, oder das Ammoniumhydroxyd: $(\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_3 \cdot \text{HN} \cdot \text{HO}$ oder vielleicht eine andere Struktur besitzt. Es wurde darum auf's Neue Bromacetylharnstoff mit alkoholischem Ammoniak zersetzt, und als wahrscheinlich angenommen, dass Triglycolamidosaurediuramid in grösster Quantität entstehen würde, wenn viel Bromacetylharnstoff und wenig Ammoniak auf einander einwirken. Dazu wurde Bromacetylharnstoff mit Alkohol in einem offenen Kolben im Wasserbad erhitzt bei 70 — 80° und trocknes Ammoniakgas hindurch geleitet. Es dauert lange, ehe einige Einwirkung wahrzunehmen ist; hat jedoch diese angefangen, so geht sie ziemlich schnell fort. Der Bromacetylharnstoff wird allmählig aufgelöst, und es setzt sich ein anderer Körper ab. Nach Waschen mit Alkohol und Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur wurde das Produkt mit verdünnter Salzsäure behandelt, welche es so gut wie ganz auflöst, und der Körper, welchen wir in grösserer Quantität machen wollten, wird also in äusserst geringer Quantität gebildet. Die Salzsäure-Auflösung wurde filtrirt, mit Am-

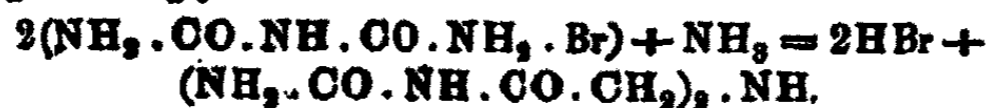
moniak gefällt, der Niederschlag nach Waschen mit Wasser und Trocknen abermals in Salzsäure aufgelöst und diese Auflösung unter einen Exsiccator gesetzt. Es setzte sich ein krystallinischer Körper ab, wofür die Analyse die Zahlen gab:

		$(\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{HCl}$
		fordert.
Kohlenstoff	28.4	28.4
Wasserstoff	4.8	4.7

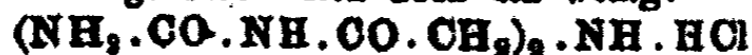
Bei einer zweiten Bereitung wurde das rohe Produkt nach Waschen mit Alkohol und Trocknen, aufgelöst in verdünnter Salzsäure (beinahe nichts blieb zurück) und das Filtrat zur Krystallisation sich selbst überlassen. Das Salz, undeutlich krystallisirt, wurde bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser aufgelöst, worin es schwer löslich ist und mit Ammoniak gefällt. Die Zusammensetzung war:

		$(\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_2 \cdot \text{NH}$
		fordert.
Kohlenstoff	33.0	33.1
Wasserstoff	5.3	5.0

Der Körper, Diglycolamidosaurediuramid, schmilzt bei 195—200°, ist wenig auflöslich in kaltem Wasser, ziemlich in warmem Wasser und krystallisirt in feinen Nadeln. Sowohl beim Erhitzen in einem geschlossenen Gefäss, wie in einem offenen, besteht also Neigung zur Bildung von Diglycolamidosaurediuramid:



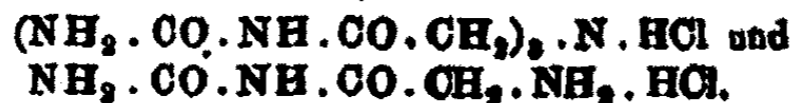
Es war von Interesse, die Mutterlauge dieses Salzes näher zu untersuchen. Anfangs setzte sich noch ein wenig:



ab, hernach ein Körper in Blättchen. Die Analyse ergab:

Kohlenstoff	33.5
Wasserstoff	4.9

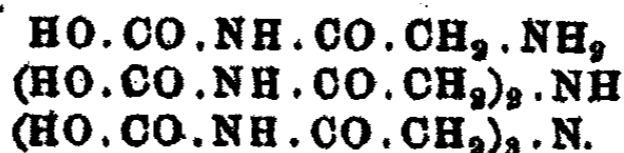
Diese Zahlen stimmen nicht überein mit:



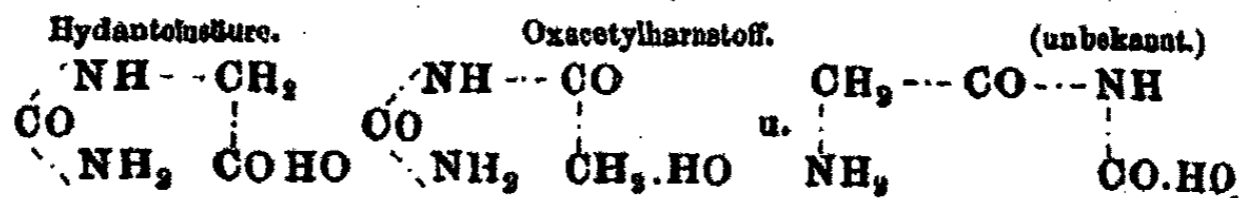
Eine Quantität von 6 Grm. Bromacetylharnstoff gab ungefähr 1.7 Grm. rohes Produkt, 0.8 Grm. reines salzsaures Diglycolamidosaurediuramid und 0.3 Grm. des letzten Körpers, welcher näher zu bestimmen ist.

Aus dem Mitgetheilten folgt, dass viel Bromacetylharnstoff verarbeitet werden muss, um die zur Analyse nöthige Quantität Triglycolamidosauretriuramid: $(\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_3 \cdot \text{N}$ und Amidoacetylharnstoff: $\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{HN} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ zu bekommen, falls diese entstehen möchten. Das Studium dieser Körper ist von grossem In-

teresse, auch weil sie sich anschliessen an die schönen Untersuchungen von Heintz über Derivate der Glycolsäure, und davon wahrscheinlich andere Körper abgeleitet werden können, so vielleicht mit Baryt z. B. die folgenden:

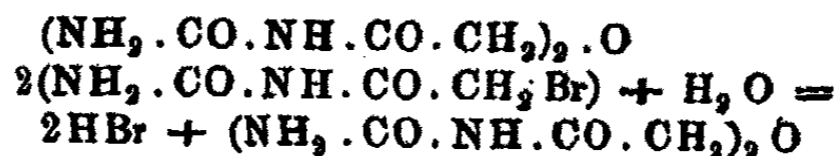


Die Combination $\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ (unbekannt) ist isomer mit Oxacetylharnstoff und Hydantoinsäure:



Mit wässrigem Ammoniak giebt Bromacetylharnstoff andere Körper wie mit alkoholischem Ammoniak. Schon bei gewöhnlicher Temperatur wirkt wässriges Ammoniak allmählig auf Bromacetylharnstoff ein, schneller beim Erhitzen auf dem Wasserbade. Nach Verdampfen, Auflösen der syrupartigen Masse, Präcipitation mit Silberacetat, des Filtrats mit Schwefelwasserstoff, und theilweisem Eindampfen des Filtrats, gab Alkohol einen Niederschlag, der durch Wiederauflösen und Fällen mit Alkohol gereinigt, eine schöne glänzende Masse, sehr auflöslich in Wasser, bildete (eine Analyse gab für Kohlenstoff 32.3 pCt.). Die Quantität des Körpers, welche sich bildet, ist jedoch sehr gering (von 2 Grm. Bromacetylharnstoff wurde ungefähr 0.1 Grm. erhalten). Dieser Körper ist keine Hydantoinsäure, wie auch kein Hydantoin entsteht bei Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Bromacetylharnstoff.

Wie alkoholisches Ammoniak hauptsächlich Diglycolamidosaurediamid giebt: $(\text{NH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_2 \cdot \text{NH}$, sollte wässriges Ammoniak vielleicht überall geben:



welche Körper zu einander stehen wie: $(\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_2 \cdot \text{NH}$ Diglycolamidosaure und $(\text{HO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2)_2 \text{O}$ Diglycolsäure.

Versuche in dieser Richtung mit Bromacetylharnstoff sind im Gange.

Utrecht, den 22. Juli 1873.

279. E. Mulder: Ueber Silberharnstoff.

(Eingegangen am 24. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Bildung von Silbercarbodiimid ¹⁾: $C. 2NHAg$ machte es nicht unwahrscheinlich, dass auch bestehen kann: $CO. 2NHAg$ Silberharnstoff. Wie bekannt, erlangte Liebig ²⁾ durch Einwirkung von frisch niedergeschlagenem Silberoxyd auf Harnstoff in wässriger Auflösung eine Silberverbindung von Harnstoff, nach ihm: $2CH_4N_2O. 3Ag_2O$.

Ich machte eine Silberverbindung von Harnstoff durch Fällen einer Auflösung von Silbernitrat und Harnstoff mit Natronlauge. Es bildet sich dann, unter gewissen Umständen, ein gallertartiger, leicht gelb gefärbter Niederschlag. Dies ist z. B. der Fall, wenn 2 Gewichtstheile Harnstoff mit 5 Gewichtstheilen Silbernitrat gemischt werden, und die Natronlauge hinzugesetzt wird. Der Niederschlag, anfangs gallertartig wird beim Stehen consistenter und ist dann leicht zu filtriren und zu waschen. Beim Erhitzen verpufft Silberharnstoff nicht, wie es Silbercarbodiimid thut; es wird Ammoniak frei, wie Liebig schon mittheilte. Silberharnstoff ist in Wasser wie in Natronlauge so gut wie unauflöslich, auflöslich in Ammoniak.

Zur Analyse wurde fractionirt gefällt und der letzt gebildete Niederschlag genommen. Die Verbindung wurde getrocknet in Exsiccator beim Abschluss von Licht; die Farbe ist leicht gelb. Durch die Analyse der Verbindung von zwei Darstellungen wurde erhalten:

	I.	II.	$CO. 2NHAg$ fordert.	$2CH_4N_2O. 3Ag_2O$ fordert.
Kohlenstoff	—	4.4	4.8	2.9
Wasserstoff	—	0.8	0.7	0.9
Stickstoff	—	9.8	10.2	6.8
Silber	78.8	—	78.8	79.4.

Zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff wurde mehr wie 1 Gr. der Verbindung verbrannt. Vergleicht man damit die von Liebig gegebenen Zahlen, so sprechen seine Silberbestimmungen für die Formel: $CO. 2NHAg$. Sechs Bereitungen gaben ihm nämlich an Silber auf 100 Gewichtstheile der Verbindung:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Silber	78.5	78.7	78.9	78.7	78.8	78.9.

Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff wurden von Liebig nicht bestimmt, jedoch aus der Verbindung Harnstoff frei gemacht nach einer nicht näher beschriebenen Methode (vielleicht mit Schwefel-

¹⁾ Diese Ber. VI, 655.²⁾ Ann. d. Ch. Ph. 80, 123; 82, 282; 85, 294.

wasserstoff) und in Quantität bestimmt. Es wurde gefunden in 100 Gewichtstheilen der Verbindung:

		$2\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}, 8\text{Ag}_2\text{O}$	$\text{CO} \cdot 2\text{NHAg}$
		fordert.	fordert.
Harnstoff	14.2	14.7	21.9

Es kommt mir vor, dass eine Harnstoffbestimmung für die Formel wenig Vertrauen bieten kann, da die Silberbestimmungen von Liebig viel besser übereinstimmen mit der Formel $\text{CO} \cdot 2\text{NHAg}$ wie mit $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}, 8\text{Ag}_2\text{O}$. Die Zahlen der Elementar-Analyse und Silberbestimmungen scheinen deutlich zu sprechen, und nach diesen Zahlen sollte also ein Silberharnstoff bestehen, wie ein Silbercarbodiimid besteht:

Silbercarbodiimid

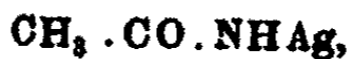


Silberharnstoff.



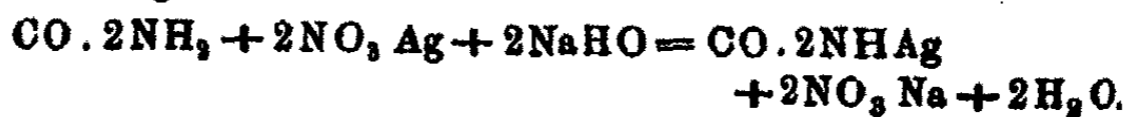
Die Structur könnte auch sein $\text{CO} \begin{array}{l} \diagup \text{NAg}_2 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$, aber dies ist wohl unwahrscheinlich.

Wie z. B. von Acetamid eine Silberverbindung besteht:

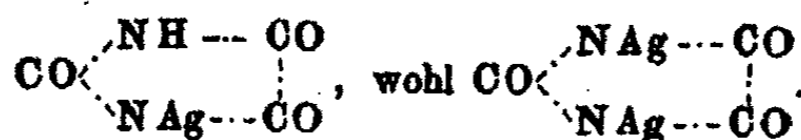


sollte auch eine Silberverbindung bestehen von Carbamid (Harnstoff).

Ist Harnstoff im Ueberschuss vorhanden (wie es der Fall war bei der Bereitung der Verbindung zur Analyse), so entsteht ebenfalls $\text{CO} \cdot 2\text{NHAg}$, nach der Reaction:



Die Verbindung $\text{CO} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NHAg}$ scheint dennoch nicht bestehen zu können, ebenso wenig wie parabansaures Silber:

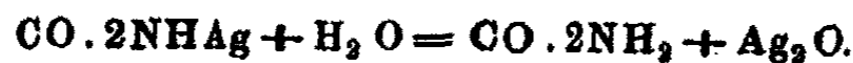


Setzt man zu einer Auflösung von Harnstoff die nöthige Quantität Natron, und sodann Silbernitrat, so entsteht ein Niederschlag von Silberoxyd, der bei Hinzufügung von mehr Harnstoff ziemlich schnell in die leicht gelbe Verbindung übergeht. Hieraus folgt, dass Harnstoff im Ueberschuss vorhanden sein muss, soll die Silberverbindung leicht entstehen können, wenn Natronlauge im Ueberschuss anwesend ist. Ist dies letzte nicht der Fall, so bildet sich die Silberverbindung sehr gut, auch wenn kein Harnstoff in Ueberschuss da ist, wie aus dem folgenden hervorgeht. Es wurden drei Auflösungen gemacht von 4 Gr. Harnstoff, 11.33 Gr. Silbernitrat, 2.66 Gr. Natron auf-

gelöst in Wasser bis 200 CC. Die Harnstoffauflösung war also von 2 pCt. und die Körper im Verhältniss von: $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, $2\text{NO}_3\text{Ag}$ und 2NaHO genommen. Die Auflösungen von Silbernitrat und Natron wurden in zwei Burettten gethan, und in ein Becherglas 10 CC. der Harnstoffauflösung. Fängt man nun an zu dieser letztern Auflösung 2 CC. Natron hinzufliessen zu lassen, sodann 1 CC. Silbernitratlösung, dann 1 CC. Natronauflösung u. s. w., so bildet sich die Silberverbindung sehr gut, wenn man den gallertartigen Niederschlag einige Zeit stehen lässt, um ihn consistent zu machen.

Ist die Formel der Verbindung $\text{CO} \cdot 2\text{NHAg}$, so muss auf 10 CC. Harnstoffauflösung 20 CC. Silbernitratlösung verbraucht werden; für die Formel $2\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$, $3\text{Ag}_2\text{O}$ muss mehr Silbernitrat und zwar 30 CC. verbraucht werden bis zur Endreaction, bestehend in der Bildung von Silberoxyd (durch seine Farbe zu erkennen). Obwohl die Endreaction noch nicht scharf zu bestimmen war und Silbernitrat also zur Harnstoffbestimmung bis jetzt nicht geeignet ist, war das Resultat, dass bei Zusatz von 20 CC. Silbernitratlösung die Farbe von Silberoxyd zum Vorschein kommt, schon etwas bei 19.5 CC. und 20 CC., sehr stark bei 21 CC. was mit den früher mitgetheilten Zahlen auch für die Formel $\text{CO} \cdot 2\text{NHAg}$ spricht.

Die Verbindung ist wenig stabil beim Erhitzen mit Wasser, wodurch sie zersetzt wird und Harnstoff frei wird.



Nach Fällen von 10 CC. Harnstoffauflösung mit Silbernitrat, Waschen des Niederschlages, Erhitzen mit Wasser, Filtration, theilweisem Eindampfen um ungefähr 10 CC. zu erhalten, wurde bei Titriren die Silberverbindung nicht so leicht gebildet; der Harnstoff könnte also theilweise zersetzt sein. Diese Reaction soll jedoch näher studirt werden, da es von Interesse ist (für Harnstoffbestimmungen in Harn, in Blut u. s. w.) den Harnstoff umsetzen zu können in eine Verbindung, woraus er blos durch Erhitzen mit Wasser wieder frei wird.

Ist die Silberverbindung: $\text{CO} \cdot 2\text{NHAg}$, dann ist man vielleicht im Stande damit durch Methyljodid, Acetylbromid, Bromacetylbromid u. s. w., Abkömmlinge von Harnstoff zu machen, womit ich beschäftigt bin, und worüber ich zu berichten hoffe, so bald diese Untersuchungen bestimmte Resultate gegeben haben.

280. Aug. Faust: Ueber das Verhalten des Monochlorphenols von 218° Siedepunkt in der Kalischmelze.

(Eingegangen am 25. Juli; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Das bei 218° siedende Monochlorphenol ist vor einiger Zeit von Petersen und Baehr-Predari mit Kalihydrat verschmolzen worden, und die Herren geben an, in der Kalischmelze Hydrochinon gefunden zu haben¹⁾. Kürzlich hat Petersen auf dieses Ergebniss eine besondere Chinontheorie gebaut²⁾.

Das Auftreten von Hydrochinon war in diesem Falle sehr unwahrscheinlich, denn Kekulé hatte nachgewiesen, dass das eine Sulfophenol beim Schmelzen mit Kalihydrat Resorcin giebt — und ihm in Folge dessen auch die Para-Stellung zuerkannt — und da nun in diesem Parasulfophenol die Sulfogruppe an derselben Stelle steht, an welcher in obigem Chlorphenol das Chlor enthalten ist, so durfte in dieser Chlorphenol-Schmelze auch vorzugsweise Resorcin erwartet werden.

Die Zusammengehörigkeit des obigen Chlorphenols, des Parasulfophenols und des nichtflüchtigen Nitrophenols in eine Reihe ist schon festgestellt. Schmitt hat in seiner Arbeit über Diazophenole³⁾ mitgetheilt, dass das Chlorphenol, welches er durch Destillation des Platindoppelsalzes von salzsaurem Diazophenol aus nichtflüchtigem Nitrophenol, erhalten hat, in seinen Eigenschaften dem zuerst von Dubois beschriebenen Monochlorphenol von 218° Siedep. entspricht. Dann haben Armstrong und ich⁴⁾ gezeigt, dass man durch Nitriren von Parasulfodichlorphenol — also hier durch einfaches Verdrängen der Sulfogruppe durch die Nitrogruppe — dasselbe Nitrodichlorphenol von 125° Schmelzp. erhält, welches Seifart⁵⁾ durch Einführung von zwei Atomen Chlor in nichtflüchtiges Nitrophenol erhalten hat. Diese Arbeiten beweisen genügend, dass in diesen drei Phenolderivaten das Chlor, die Nitro- und die Sulfogruppe an entsprechenden Stellen stehen, und Petersen⁶⁾ hätte zur Erklärung dieser einfachen Verhältnisse seine Zuflucht zu einer Atomwanderung nicht zu nehmen brauchen.

Inzwischen habe ich die Arbeit von Petersen und Baehr-Predari (l. c.) wiederholt und aus der Kalischmelze des obigen Chlorphenols eine verhältnissmässig grosse Menge Resorcin erhalten. Dagegen hat es mir bei mehreren Versuchen nicht gelingen wollen, in dieser Schmelze Hydrochinon zu finden. Nur konnte ich eine Grünfärbung

¹⁾ Ann. der Chem. u. Pharm. 157, 127.

²⁾ Diese Ber. VI, 400.

³⁾ Diese Berichte I, 67.

⁴⁾ Zeitschrift f. Chemie 1871, 338 und 516.

⁵⁾ Annalen d. Chemie und Pharmacie, Suppl. 7, 198.

⁶⁾ Diese Berichte VI, 375.

des Rohproductes durch Eisenchlorid erkennen. Das gereinigte Product färbte Eisenchlorid nicht mehr grün, sondern rein violett. Wenn also hierbei wirklich Hydrochinon entsteht — und die blosse Grünfärbung des Rohproductes durch Eisenchlorid genügt doch nicht, dies zu bestätigen, Brenzkatechin färbt Eisenchlorid auch grün — so kann es nur in unbedeutender Menge, als Nebenprodukt der Reaktion auftreten.

Aus der wässrigen Lösung der Kalischmelze wurde das Resorcin in der bekannten Weise abgeschieden, durch Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure, Ausschüteln mit Aether und Abdestilliren des Aethers. Der Rückstand wurde dann in Wasser gelöst, mit essigsaurem Blei ausgefällt, und das überschüssige Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt. Darauf wurde die wässrige Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und zwischen Uhrgläsern öfters und vorsichtig durch Papier sublimirt. So erhalten, schmolz das Resorcin bei 97—99°, färbte Eisenchlorid violett, war leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether und besass einen süßsen Geschmack. Das nicht sublimirte Product siedete bei 270—275°. Diese Eigenschaften stimmen genügend mit denen des Resorcins überein, um jeden Zweifel an der Identität beider zu beseitigen.

In meiner Arbeit über die Constitution der Chlorphenole¹⁾ habe ich bereits obiges Chlorphenol und dem entsprechend das nichtflüchtige Nitrophenol, gestützt auf deren chemisches Verhalten, als Parakörper 1.4 angesehen, trotz obiger irrthümlicher Angabe von Petersen und Baehr-Predari, und ich habe es eher für möglich gehalten, dass das Hydrochinon die Stellung 1.4 hat, als dass diesem Chlorphenol und dem nichtflüchtigen Nitrophenol eine andere Stellung zukommen könnte. Ich bestätige deshalb gern, dass das bei 218° siedende Monochlorphenol, das nichtflüchtige Nitrophenol und das Parasulfophenol in die Resorcin-Reihe gehören und so Parakörper 1.4 sind. Natürlich kann dann das Hydrochinon nicht die Constitution 1.4 haben.

Göttingen, 23. Juli 1873.

281. A. Ladenburg und E. Demole: Ueber das Aethylenchlorhydrat.

1. Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Kiel.

(Eingegangen am 28. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Soll in Vorlesungen das Verhalten zwei- oder mehratomiger Alkohole den Eigenschaften einwerthiger Alkohole gegenüber hervorgehoben werden, so wird es wünschenswerth erscheinen, neben vielen

¹⁾ Diese Ber. VI, 182.

andern Unterschieden sich auf die ungleichartige Natur der durch die Einwirkung von Salzsäure entstehenden Körper stützen zu können. Die aus einatomigen Alkoholen erzeugten Chlorüre sind neutrale Verbindungen, während die den mehratomigen Alkoholen zugehörigen Chlorhydrine oder Chlorhydrate noch typische, an O gebundene Wasserstoffatome enthalten. Leider lässt sich nun dieses Verhalten gerade an dem Beispiel, welches naturgemäss in Vorlesungen gewählt werden wird, an dem Aethylenglycol nicht zeigen, weil die Eigenschaften des Aethylenchlorhydrats in dieser Beziehung nicht studirt sind oder mit andern Worten weil die Alkoholnatur nicht durch That-sachen festgestellt ist. Wir haben diese Lücke ausgefüllt, indem wir aus dem Glycolchlorhydrin das Acetochlorhydrin darstellten.

Zu diesem Zwecke erhitzen wir 1 Theil Aethylenchlorhydrat mit $1\frac{1}{2}$ Theilen Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren 5—6 Stunden lang auf 110° . Der Röhreninhalt wurde dann mit kaltem Wasser behandelt, welches ein schweres Oel ausfällt. Dieses wurde mit verdünnter Sodalösung gewaschen, über kohlensaurem Kali getrocknet und dann destillirt, wobei die grösste Menge zwischen $143-145^{\circ}$ übergang. Die Analyse führt zur Formel des Acetochlorhydrins $C_2H_4(O_2C_2H_3O)Cl$.

	Gefunden.		Berechnet.
C	38.76	39.10	39.18
H	5.96	5.95	5.71.

Die Dampfdichte wurde im Toluidindampf bestimmt und gab auf $H=2$ berechnet die Zahl 117.6, während das Molekulargewicht 122.5 beträgt. Offenbar ist die Verbindung identisch mit dem von Simpson und Lourenço gewonnenen Acetochlorhydrin.

289. E. Demole: Ueber das Oxaethenanilin.

2. Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Kiel.

(Eingegangen am 26. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einer vor Kurzem publicirten Abhandlung ¹⁾ hat Hr. Ladenburg gezeigt, dass sich das Aethylenoxyd mit Paramidobenzoesäure vereinigt, und dass die so entstehende Oxaethenparamidobenzoesäure beim Erhitzen auf 210° Kohlensäure abspaltet und eine Base erzeugt, deren Sulfat der Formel $(C_7H_4OC_6H_7N)_2H_2SO_4$ entspricht. Auf den Rath von Hrn. Prof. Ladenburg habe ich versucht die Base selbst durch direkte Synthese zu gewinnen d. h. durch Vereinigung

¹⁾ Diese Ber. VI, S. 129.

von Aethylenoxyd und Anilin. Nach der Theorie können bei dieser Reaction mehrere Basen entstehen, ableitbar vom Glycol und den Polyglycolen. Ich habe nur die dem ersteren entsprechende Base isolirt und untersucht.

Ich liess in ein stark gekühltes Rohr Aethylenoxyd treten, setzte eine äquimolekulare Menge Anilin hinzu und schmolz das Rohr zu. Bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich die Vereinigung erst in 6—7 Tagen, bei 50° aber in einigen Stunden, der Röhreninhalt ist dann sehr zähflüssig geworden, ohne sich dabei gefärbt zu haben. Beim Oeffnen der Röhre zeigt sich kein Druck. Das Reactionsprodukt wurde dann der fractionirten Destillation unterworfen. Zuerst geht eine kleine Menge Anilin über, dann steigt die Temperatur rasch und bleibt eine Zeitlang zwischen 270—285° konstant, worauf sie dann abermals rasch und zwar bald über 360° steigt, wo noch eine gewisse Menge Flüssigkeit zurückbleibt, die sich auch ohne Zersetzung destilliren lässt. Durch wiederholte Fractionirung konnte ich eine zwischen 279—282° siedende Flüssigkeit erhalten, deren Analyse zur Formel $C_8H_{11}NO$ führte.

	Gefunden.	Berechnet.
C	70.08	70.07
H	8.31	8.02
N	10.64	10.22.

Diese neue Base ist zähflüssiger als das Anilin, frisch bereitet ist sie farblos und färbt sich auch an der Luft nur sehr wenig. Sie ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether ebenso, in Chloroform leicht löslich. Ihre wässrige Lösung wird durch Chlorkalklösung grün gefärbt. Bei 0° Grad hat sie ein spec. Gew. von 1.110. Ihr Siedepunkt liegt bei 280°, sie verbindet sich unter Wärmeentwicklung mit Säuren, doch sind ihre Salze ausserordentlich löslich und zerflüsslich. Das Chlorhydrat in concentrirter Lösung, mit einer concentrirten Lösung von Platinchlorid und wenig Alkohol vermischt, liefert nach dem Stehen über Kalk schöne rothbraune Krystalle, deren Analyse folgende Zahlen gab.

	Gefunden.	Berechnet für $(C_8H_{11}OC_6H_7NHCl)_2PtCl_4$.
C	28.54	27.98
H	3.98	3.42
Pt	29.42	28.72.

Diese Krystalle sind daher das Platindoppelsalz der eben beschriebenen Base. Sie lösen sich in absolutem Alkohol ohne Zersetzung und sind in Aether unlöslich. Sie lassen sich bei 100° trocknen, bei höherer Temperatur schmelzen sie unter Zersetzung. Durch Wasser werden sie schon in der Kälte verändert, indem sich Platin niederschlägt und die Lösung grün gefärbt wird. In wässriger Lösung bildet

sich daher das Salz nicht. Das mag der Grund sein, weshalb Hr. Wurtz ¹⁾ das Platindoppelsalz nicht isoliren konnte, als er Platinchlorid zu der wässrigen Lösung des aus Anilin und Glycolchlorhydrin erhaltenen Produkts setzte.

Aus der Bildungsweise des Oxäthenanilins darf man schliessen, dass seine Constitution durch die Formel $N \begin{cases} H \\ C_6H_5 \\ CH_2 \dots CH_2OH \end{cases}$ ausgedrückt werden kann entsprechend dem von Wurtz dargestellten Hydroxäthylenamin $\begin{matrix} CH_2(OH) \\ | \\ CH_2NH_2 \end{matrix}$. Da beide Verbindungen noch die

Gruppe der primären Alkohole $CH_2(OH)$ enthalten, so werden sie sich wahrscheinlich oxydiren lassen, wobei sie Glycocoll und Phenylglycocoll liefern müssen, entsprechend dem von Liebreich ²⁾ ausgeführten Uebergang des Neurins in Betain.

Ich bin im Begriff diese Reactionen auszuführen.

283. Oscar Jacobsen: Untersuchung menschlicher Galle.

(3. Mittheilung aus dem Universitätslaboratorium zu Kiel.)

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Bei der Seltenheit der Fälle, in denen man sich menschliche Galle im frischen Zustande und in hinreichender Menge verschaffen kann, ist unsere Kenntniss über die Zusammensetzung derselben bisher sehr unvollständig geblieben. Als mir vor einiger Zeit grössere Mengen solcher Galle zur Verfügung gestellt wurden, die man als normal zu betrachten berechtigt schien, benutzte ich daher diese Gelegenheit zu einer eingehenderen Untersuchung.

Die Galle wurde in Zwischenräumen von wenigen Tagen durch eine mehrere Wochen lang geöffnete Gallenfistel einem kräftigen Manne entnommen.

Sie stellte eine klare, grünlich braungelbe, durchaus neutrale Flüssigkeit dar.

Bei den mir zugekommenen Proben schwankte das bei 17.5° bestimmte specifische Gewicht nur zwischen 1.0105 und 1.0107, der Gehalt an festen Bestandtheilen zwischen 2.24 und 2.28 pCt.

Nur in den ersten Tagen nach Oeffnung der Fistel waren Spuren von Eiweissstoffen und von Leucin in der Galle enthalten. Trauben-

¹⁾ Comptes rendus LXVIII.

²⁾ Diese Ber. I, S. 12, 167; II, S. 161

zucker und Harnstoff wurden in keinem Falle gefunden. Von näher bekannten Gallenfarbstoffen waren Bilirubin und Biliverdin vorhanden.

Aschenanalyse: der in absolutem Alkohol lösliche und der darin unlösliche Theil des festen Gallenrückstandes wurden getrennt verascht, das in Wasser lösliche und das darin unlösliche Salzgemenge jedes Antheils getrennt analysirt. Es ergab sich dabei die folgende Zusammensetzung der gesammten Gallenasche:

	In Procenten der Asche.	In Procenten der trocknen Galle
KCl	3.39	1.276
NaCl	55.16	24.508
CO ₃ Na ₂	11.11	4.180
PO ₄ Na ₃	15.90	5.984
(PO ₄) ₂ Ca ₃	4.44	1.672
	100.00	37.620

Ausserdem wurden in der Asche sehr geringe Mengen von Eisen, Kieselsäure, Magnesia und bei dreimaliger Untersuchung jedesmal Spuren von Kupfer gefunden. Das Kupfer befand sich nur in der Asche des in Alkohol unlöslichen Antheils der Galle.

Organische Bestandtheile. In Aether lösen sich 3.14 pCt. des trocknen Gallenrückstandes, nämlich:

Cholesterin	2.49 pCt.
Unverseifte Fette mit etwas ölsaurem Natron	0.44 -
Lecithin (aus d. Phosphorgehalt d: Aetherauszugs berechnet)	0.21 -
	<u>3.24 -</u>

Die in Aether und Alkohol unlöslichen organischen Sub-

stanzen machten vom festen Gallenrückstand aus . . . 10.0 -

Der Alkoholauszug endlich der trocknen Galle enthielt:

Glycocholsaures Natron	44.8 -
Palmitinsaures und stearinsaures Natron	6.4 -

Aus dem zur Syropsconsistenz verdunsteten alkoholischen Gallen- auszug setzt sich in der Kälte der grösste Theil des palmitinsauren und stearinsauren Natrons in sternförmigen Gruppen mikroskopischer Nadeln ab, die durch Waschen mit kaltem Alkohol leicht rein erhalten werden. Kocht man darauf die Flüssigkeit zur Spaltung der Gallen- säuren mit Barythydrat, so erhält man den kleineren Rest der als Seife vorhanden gewesenen Fettsäuren an Baryt gebunden in dem durch heisses Wasser nicht gelösten Theil der entstandenen Barytsalze. Die in diesem ungelösten Theil zurückgehaltene Cholsäure ist nach der Abscheidung durch Salzsäure mit den Fettsäuren verunreinigt. Eine angenäherte Trennung wird erreicht, wenn man die mit wenig Salmiak versetzte ammoniakalische Lösung durch schwefelsaure Mag- nesia fällt, wobei das Cholsäuresalz gelöst bleibt.

Bei jener Zersetzung der Gallensäuren durch Kochen mit Barythydrat entstand ausser gewöhnlicher Cholsäure ausschliesslich Glycocoll und keine Spur von Taurin. Die daraus zu folgernde vollständige Abwesenheit der Taurocholsäure liess sich direct an der trocknen Galle bestätigen, da diese vollständig frei von Schwefelsäuresalzen war. 2 Grm. des trocknen Gallenrückstandes gaben nach dem Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter nicht die geringste Reaction auf Schwefelsäure.

Da dies Resultat mit den bisherigen Angaben über die Bestandtheile der menschlichen Galle im Widerspruch steht, habe ich nachträglich die Gallen von an verschiedenen Krankheiten Gestorbenen untersucht.

Ein so direkter Beweis, wie im obigen Falle konnte hier allerdings für die Abwesenheit der Taurocholsäure nicht geführt werden, da keine dieser Gallen vollständig frei von Sulfaten war. Trotzdem habe ich mich dabei zunächst, wie früher E. Bischoff und Lossen bei einer Reihe ähnlicher Untersuchungen, darauf beschränkt, den gesammten Schwefelgehalt der trocknen Galle zu bestimmen. Jene fanden in 8 Bestimmungen den Schwefelgehalt zwischen 0.83 und 2.99 pCt. liegend. Bei 9 derartigen Bestimmungen, welche ich ausführte, betrug deraelbe weniger als 1 pCt., nämlich 0.021 bis 0.925 pCt. In einem sehten Falle wurden 2.670 pCt. Schwefel gefunden.

In dreien dieser Fälle konnte mit Bestimmtheit nachgewiesen werden, dass der ganze Schwefelgehalt ausschliesslich auf die Anwesenheit von Sulfaten zurückzuführen sei. Die übrigen Gallen enthielten ausserdem Schwefel in anderer Verbindung, so dass auf das Vorhandensein wenigstens kleiner Mengen von Taurocholsäure geschlossen werden konnte. Um über diesen Punkt Gewissheit zu erhalten, untersuchte ich den 12.6 Grm. betragenden Gesamtrückstand von 10 weiteren menschlichen Gallen. Der totale Schwefelgehalt betrug hier 1.760 pCt. der trocknen Galle, war also weit höher, als der Durchschnittswarth in der vorigen Untersuchungsreihe.

Durch Kochen dieser Galle mit Barythydrat, Ausfällen der Cholsäure u. s. w. wurden ausser Glycocoll schöne Krystalle von reinem Taurin erhalten.

Von den 1.76 pCt. Schwefel im trocknen Gallenrückstand kamen 0.92 pCt. auf Rechnung schwefelsaurer Salze, 0.84 pCt. waren in Form von Taurocholsäure vorhanden gewesen.

Die Menge des taurocholsauren Natrons berechnete sich aus der Menge des Taurins und dem Schwefelgehalt der noch Taurin enthaltenden Mutterlauge zu 14.2 pCt. der trocknen Galle, oder zu 23.7 pCt. von der Summe der gallensauren Natronsalze. Als Resultat dieser Untersuchungen stellte sich also heraus, dass das Verhältniss der Glycocholsäure zur Taurocholsäure in der menschlichen Galle innerhalb

sehr weite Grenzen schwankt, ja dass die Taurocholsäure vollständig fehlen kann.

Ein Vorwiegen der letzteren oder gar die vollständige Abwesenheit von Glycocholsäure habe ich in keinem Falle beobachtet, doch erscheint auch diese Umkehrung der Verhältnisse keineswegs ausgeschlossen, so dass sich die Verschiedenheit der früheren Angaben sehr wohl erklären lässt, von denen einige das taurocholsaure, andere das glycocholsaure Natron als den Hauptbestandtheil der menschlichen Galle erscheinen liessen.

Wahrscheinlich ist auch in der Galle verschiedener Thiere das Verhältniss der beiden Gallensäuren weit weniger constant, als man bisher zu glauben pflegte; wenigstens habe ich in der Ochsegalle, im Widerspruch mit der gewöhnlichen Annahme, mehrmals ein Ueberwiegen der Taurocholsäure beobachtet.

Ich kann schliesslich hinzufügen, dass ich bei anhaltendem Kochen menschlicher Galle mit Barythydrat, und ebenso beim Kochen solcher bereits in Fäulniss übergegangener Galle für sich, jedesmal Trimethylamin erhalten habe, wonach man das Cholin als einen normalen Bestandtheil auch der menschlichen Galle betrachten darf.

284. A. Ladenburg: Ueber die Silicoessigsäure und ihren Aether.

4. Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium zu Kiel.

(Eingegangen am 28. Juli; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Nachdem ich in einer früheren Mittheilung ¹⁾ gezeigt hatte, dass die Einwirkung des Zinkäthyls und Natriums auf den Kieselsäureäther in einem Austausch der Gruppe C_2H_5 gegen OC_2H_5 besteht, konnte ich hoffen durch Behandlung des Kieselsäureäthers mit Zinkmethyl und Natrium den Orthosilicoessigäther zu erhalten.

Zur Gewinnung von Zinkmethyl habe ich verschiedene Methoden versucht und bin schliesslich bei einer Methode stehen geblieben, die so ausgiebig und so einfach ist, dass ich nicht verfehlen will, sie hier mitzutheilen.

Man erhitzt im Wasserbade und am aufsteigenden Kühler ein Gemenge von Jodmethyl mit Zinkfeile, etwas einprocentigem Natriumamalgam und einigen Tropfen Essigäther. Um den Druck im Innern zu erhöhen, wird das obere Ende des Kühlrohrs mit einer etwa 40 Ctm. hohen Quecksilberschicht verbunden. Nach 36 Stunden war die Temperatur des Wasserbades nach und nach auf 90° gestiegen, der Inhalt des Kolbens war fast vollständig trocken. Er wurde der

¹⁾ Diese Ber. V, 1081.

Destillation aus dem Oelbad unterworfen und dann über freiem Feuer rectificirt, wobei die ganze Menge, welche der von der Theorie verlangten nahe gleich kam, constant bei 47° überging. Reines Zinkmethyl siedet nach Frankland und Duppa¹⁾ bei 46° . Die von mir dargestellte Flüssigkeit enthält noch kleine Mengen von Jodmethyl, wird jedoch für die meisten Zwecke ausreichend rein sein.

Da nun leider Zinkmethyl selbst bei Gegenwart von Natrium in offenen Gefässen keine Reaction auf Kieseläther ausübt, so musste ich die Einwirkung in zugeschmolzenen Röhren ausführen und zwar beschickte ich sechs Röhren mit 15 Gr. Kieseläther und 10 Gr. Zinkmethyl. Diese wurden nun zunächst auf 120° , dann 160° , dann 200° , dann 250° , 290° und zuletzt auf 296° und 300° erhitzt, jedesmal nach einigen Stunden geöffnet, um die entstandenen Gase zu entfernen.

Trotzdem explodirten vier Röhren, so dass nur der Inhalt von zweien zur weiteren Verarbeitung kommen konnte. Man trennt die Flüssigkeit von den entstandenen Krystallen, die nach ihrem Verhalten als Zinkmethyläthylat ($\text{Zn CH}_3\text{)OC}_2\text{H}_5$ aufgefasst werden müssen und unterwirft die erstere einer fortgesetzten fractionirten Destillation. Es gelingt so die Abscheidung einer zwischen 145° und 151° siedenden Flüssigkeit, deren Analysen zu der Formel



führten.

Der Orthosilicoessigäther ist eine Flüssigkeit, deren spec. Gewicht bei $0^{\circ} = 0.9283$ beträgt, die in Wasser unlöslich ist, aber durch dasselbe langsam zersetzt wird, in Alkohol aber löslich ist. Die Dampfdichte im Toluidindampf ergab auf $H = 2$ berechnet 170.8, während das Molekulargewicht 178 beträgt. Im Uebrigen verhält sie sich dem Orthosilicopropionäther ähnlich. Namentlich liefert sie durch Zersetzung mit Jodwasserstoffsäure einen festen in Wasser unlöslichen Körper der Si-haltig und brennbar ist, und dessen Analysen annähernd der Formel $\text{Si CH}_3\text{O}_2\text{H}$ entsprechen. Die Silicoessigsäure verhält sich der genau beschriebenen Silicopropionsäure ähnlich, sie ist wie diese in Aether nicht löslich (Unterscheidung von der Silicobenzoessäure), dagegen löslich in conc. Kalilauge. Es ist ein amorphes Pulver, das erst bei hoher Temperatur zu Kieselsäure, Kohlensäure und Wasser verbrennt. Sie bildet das zweite Glied einer Si-haltigen Säurereihe, von der wir jetzt die Silicoameisensäure, die Silicopropionsäure und die Silicobenzoessäure kennen.

¹⁾ Ann. Chem. et Pharm. CXXX, 117.

285. Max Müller: Ueber Oxymethansulfonsäure und Oxymethan-
disulfonsäure.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 30. Juli.)

Seit Magnus die Isäthionsäure kennen lehrte, ist man vielfach bemüht gewesen, die ihr homologe Oxymethansulfonsäure darzustellen. Alle dahin zielenden Versuche haben jedoch das gewünschte Resultat nicht ergeben.

Theilkul¹⁾ liess stark rauchende Schwefelsäure auf trocknen methylschwefelsauren Kalk einwirken; er gelangte so zu der von ihm als Methintrisulfonsäure beschriebenen Verbindung.

Schwarz²⁾ hat später die Einwirkung des Schwefelsäure-Anhydrids auf Methylalkohol näher studirt. Er erhielt ein hygroskopisches in Alkohol lösliches Baryum-Salz, von dem er anzunehmen scheint, es sei dem isäthionsauren Baryum homolog. Analysen dieses Salzes sind von ihm, trotz der Angabe, es sei durch häufiges Umkrystallisiren rein zu erhalten, nie ausgeführt worden.

Bei der Darstellung grösserer Mengen isäthionsauren Kaliums aus Alkohol und Schwefelsäure-Anhydrid machte ich die Erfahrung, dass man mit ausnehmender Leichtigkeit fast quantitative Ausbeuten erzielen kann, wenn man den Alkohol mit Anhydrid stark übersättigt, so dass eine rauchende Flüssigkeit resultirt. Es wird mit Wasser verdünnt, längere Zeit gekocht, um die gebildete Aethionsäure zu zersetzen, die überschüssige Schwefelsäure durch Bleicarbonat fortgeschafft, aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt, die verdünnte Säure durch Kaliumcarbonat neutralisirt und zur Trockne abgedampft. Man erhält so das Salz für die meisten Zwecke rein genug. Um es absolut rein zu bekommen, muss man es aus heissem Alkohol von 80—90 pCt. umkrystallisiren.

Diese bei dem Aethylalkohol gemachten Erfahrungen, welche, da sie mit einer anderen Arbeit in engem Zusammenhange stehen, später noch ausführlich veröffentlicht werden sollen, suchte ich auch bei dem Methylalkohol zu verwerthen, in der Hoffnung, so zu der Oxymethanmonosulfonsäure zu gelangen.

Die Versuche haben ergeben, dass der Methylalkohol sich insofern verschieden von dem Aethylalkohol verhält, als er in der Kälte mit Schwefelsäure-Anhydrid übersättigt, eine Säure mit mehr Schwefelsäureresten liefert, als dieses beim Aethylalkohol, der unter diesen Umständen Aethionsäure (resp. das Anhydrid derselben — Carbysulfat) erzeugt, der Fall ist. Ja, das Anhydrid wirkt so ener-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXLVII, 184.

²⁾ Diese Berichte III, 891.

gisch, dass es selbst nicht gelingen wollte, eine Homologe der Aethion-
säure zu erhalten, als 1 Mol. Methylalkohol mit 2 Mol. Schwefelsäure-
Anhydrid behandelt wurde.

Vollständig gelangt man jedoch zum Ziele, wenn man die Einwirkung
des Anhydrid dadurch mässigt, dass man auf ein Gemenge von wenig
Methylalkohol mit viel Schwefelsäurehydrat, also auf mit Schwefelsäure
stark verdünnte Methylschwefelsäure, langsam unter guter Kühlung
Dämpfe von Schwefelsäure-Anhydrid einwirken lässt.

Sind zwei Mol. überdestillirt, so wird mit Wasser verdünnt,
mehrere Stunden im Sieden erhalten, mit Bleicarbonat neutralisirt,
aus dem Filtrat das gelöste Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt
und mit Kaliumcarbonat abgestumpft.

Aus der stark eingeengten Lösung schossen gefärbte Krystalle an,
welche durch öfteres Umkrystallisiren leicht gereinigt werden konnten,

Die Analysen¹⁾ gaben Zahlen, welche genau mit den für die
Oxymethanmonosulfonsäure berechneten übereinstimmen.

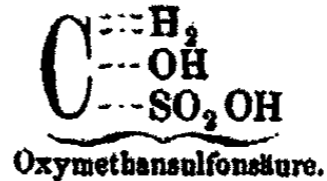
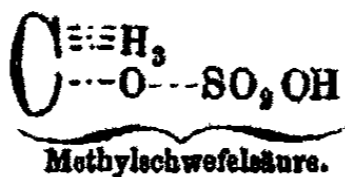
Die freie Säure, sowie Salze derselben sind sehr beständig; mit
Wasser oder concentrirten Säuren gekocht tritt keine Zersetzung ein.

Das Kalium-Salz krystallisirt wasserfrei in Krystallen des rhom-
bischen Systems. Es besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsver-
mögen; es gelingt leicht, Krystalle von 1½ Zoll Durchmesser zu ziehen.
Dieselben sind ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Das Baryum-Salz bildet kleine wasserhelle Täfelchen.

Das Ammonium-Salz krystallisirt in kleinen leicht in Wasser lös-
lichen Nadeln.

Die Oxymethansulfonsäure ist isomer mit der Methylschwefelsäure.
Die Isomerie ist bedingt durch die verschiedene Stellung des Schwefels
der Sulfogruppen zum Kohlenstoff. Der Schwefel des Schwefelsäure-
restes der Methylschwefelsäure steht indirect durch den Sauerstoff an
dem Kohlenstoff. In der Oxymethansulfonsäure ist er direct an den
Kohlenstoff gebunden.



Uebersättigt man reinen Methylalkohol mit Schwefelsäure-Anhydrid,
so tritt ungemein heftige Reaction ein; selbst wenn die Vorlage mit
Eis oder Kältemischung gekühlt wird, und das Anhydrid langsam hin-
zudestillirt, ist Schwärzung und Entweichen von schwefliger Säure,
besonders zu Anfang des Processes, nicht zu vermeiden.

Stösst die in der Vorlage befindliche Flüssigkeit an der Luft starke
Dämpfe von Schwefelsäure-Anhydrid aus, so wird mit Wasser ver-

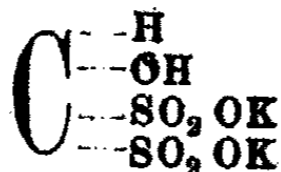
¹⁾ Die Analysen führe ich hier der Kürze halber nicht an und muss daher
auf die spätere ausführliche Publikation verweisen.

dient und dann so verfahren, wie ich es oben bei der Darstellung des isäthionsauren Kaliums angegeben habe.

Das so in reichlicher Menge erhaltene Kaliumsalz war stark dunkel gefärbt. Kochender 40 pCt. Alkohol löste nur sehr geringe Mengen des Salzes, dahingegen alle färbenden Substanzen.

Der schwach gelblich gefärbte Rückstand, aus reinem Wasser umkrystallisiert, liefert ein in concentrirter gruppirtten Nadeln krystallisirendes Salz.

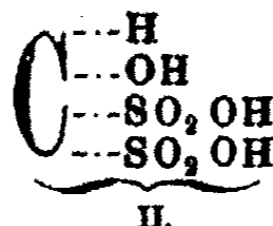
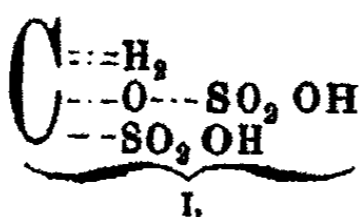
Die Analysen ergaben Zahlen, welche keinen Zweifel darüber lassen, dass das Salz oxymethandisulfonsaures Kalium ist.



Die freie Säure oder Salze derselben können, ohne dass Zersetzung eintritt, mit Wasser oder concentrirten Säuren gekocht werden.

Das Baryum-Salz wird aus dem Kalium-Salz durch Fällen mit Chlorbaryum erhalten. Versetzt man eine sehr verdünnte Lösung (1:80) mit Chlorbaryum, so scheiden sich nach einiger Zeit am Boden und an der Oberfläche kleine wohl ausgebildete Nadeln ab.

Von dieser Säure sind zwei Isomere denkbar:

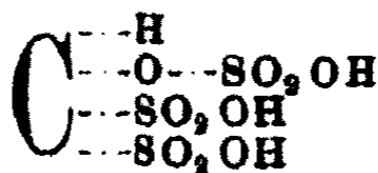


Es wäre nun zu untersuchen, welche Structur ihr zuerkannt werden muss.

Es ist dieses dieselbe Isomerie, welche die Verschiedenheit der von Magnus dargestellten Aethionsäure und der von Meves erhaltenen Oxyaethandisulfonsäure bedingt. Die Aethionsäure, welche zweckmässig den Namen Sulfo-Aethylschwefelsäure führen würde, ist eine unbeständige Säure; sie zerfällt mit Wasser gekocht mit Leichtigkeit in Isäthionsäure und Schwefelsäure. Dieses Verhalten wird verursacht durch die Stellung des Schwefels des einen Schwefelsäurerestes, der erst indirect durch den Sauerstoff an dem Kohlenstoff steht. Die Oxyaethandisulfonsäure ist beständig; sie wird durch Kochen mit Wasser oder concentrirten Säuren nicht verändert. Ihre grosse Stabilität verdankt sie dem Umstande, dass in ihr beide Schwefel der zwei Sulfogruppen direct an den Kohlenstoff gelagert sind.

Die beschriebene Oxymethandisulfonsäure lässt schon durch ihre grosse Beständigkeit vermuthen, dass sie beide Schwefel in directer Bindung an den Kohlenstoff enthält, ihr also die Structurformel II. zukommen muss. Sie muss, da sie einen Wasserrest enthält, aus einer Säure mit drei Schwefelsäureresten entstanden sein, welche, wenn man

die für die Aethionsäure vorgeschlagene Bezeichnung acceptirt, den Namen Bisulfo-Methylschwefelsäure führen würde.



In der That ist es mir auch gelungen, die Existenz dieser Säure experimentell nachzuweisen.

Verdünt man den mit Schwefelsäure-Anhydrid in der Kälte übersättigten Methylalkohol mit Wasser, neutralisirt gleich, ohne vorher zu kochen, mit Bleicarbonat, entfernt das Blei aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff und kocht nun längere Zeit, so tritt eine bedeutende Menge Schwefelsäure aus, die im Verhältnisse zur Ausbeute an Oxymethandisulfonsäure steht. Vorläufig habe ich auf genauere Untersuchung dieser Säure Verzicht geleistet.

In derselben Weise wie Meves¹⁾ aus dem isäthionsauren Kalium und rauchender Schwefelsäure die Oxyaethandisulfonsäure erhielt, ist es mir auch gelungen, das oxymethanmonosulfonsaure Kalium in oxymethandisulfonsaures Kalium überzuführen. Es genügt, ca. 4—5 Std. im Wasserbade zu erhitzen.

Ich glaube, dass es auch möglich sein wird, durch höheres oder längeres Erhitzen zu der von Albrecht²⁾ aus methylmercaptantrisulfonsaurem Kalium mit Brom erhaltenen Oxymethantrisulfonsäure (Methylalkoholtrisulfonsäure) zu gelangen.

Die weitere Untersuchung dieser Säuren behalte ich mir vor.

286. Ferd. Tiemann Zur Beurtheilung der Methoden zur Wasseranalyse.

(Fortsetzung.)

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CLXXII.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Bestimmungen der Salpetersäure.

Die grosse Anzahl von Methoden, welche für die Bestimmung der Salpetersäure in Vorschlag gebracht worden sind, und die noch zahlreicheren Modificationen einzelner, im Allgemeinen als gut befundener Verfahrensweisen zeigen zur Genüge, dass diese Bestimmung, wenigstens unter Umständen, mit bedeutenden Unsicherheiten oder Unbequemlichkeiten behaftet ist; jeder in dieser Richtung arbei-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXLIII, 196.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXI, 129.

tende Chemiker hat diese Bemerkung gemacht, und ein jeder hat daher Verbesserungen oder Vereinfachungen der bestehenden Methoden angestrebt, welche auf eine allgemeinere Anwendbarkeit derselben abzielen.

Da die Salpetersäure sich nicht in Verbindung mit einer Base als unlöslicher Niederschlag von constanter Zusammensetzung aus ihrer Auflösung abscheiden lässt, so bezwecken die Methoden zur Bestimmung derselben entweder die Isolirung der freien Säure (Bestimmung durch Destillation), die Verdrängung derselben durch bestimmte Mengen feuerbeständiger Säuren oder saurer Salze (Bestimmung aus dem Glühverlust durch Schmelzen der Nitate mit Kieselsäure, Kaliumbichromat, Borax), die Ueberführung derselben in leicht bestimmbare Abkömmlinge (Ammoniak, Stickoxyd); oder sie erschliessen die vorhandene Menge der Salpetersäure aus der oxydirenden Wirkung, welche sie auf reducirende Körper (Eisenoxydsalze, Indigolösung) ausübt. Dass bei allen diesen Bestimmungen die Gegenwart fremder Substanzen (mineralischer und organischer) von grösster Bedeutung ist, dass diese die Resultate vieler Methoden beeinflussen und die Anwendbarkeit einzelner der obigen Verfahren überhaupt verhindern, liegt auf der Hand.

Die geringen Mengen von Nitraten, welche sich möglicherweise in einem natürlichen Wasser finden, kommen darin fast immer mit einer grösseren Anzahl fremder Substanzen (mineralischer und organischer) zusammen vor; dadurch gestalten sich die Verhältnisse für die Salpetersäurebestimmung in diesem Falle besonders ungünstig. Man hat dazu Methoden angewandt, welche auf der Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak, auf der Reduction derselben zu Stickoxyd und Wiedermwandlung des letzteren in Salpetersäure beruhen, oder welche das durch ein geeignetes Zersetzen der Nitate entwickelte Stickoxyd gasvolumetrisch bestimmen, oder die oxydirende Einwirkung der Salpetersäure auf Indigolösung messen.

Hinreichende Genauigkeit der Resultate, Einfachheit der vorzunehmenden Operationen, so wie das Erforderniss möglichst geringer äusserer Hilfsmittel bedingen den Werth und die allgemeine Anwendbarkeit einer analytischen Methode; von diesem Gesichtspunkte aus habe ich die bisher bei der Wasseranalyse angewandten Verfahren einer Prüfung unterworfen.

I. Methoden, welche auf der in alkalischer Lösung bewirkten Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak beruhen.

Fr. Schulze¹⁾ hat auf dieses Princip zuerst eine Methode ge-

¹⁾ Chem. Centralblatt 1861, 657 u. 933.

gründet; bald darauf auch Wolf¹⁾, Harcourt²⁾ und Siewert³⁾; später sind Methode und Apparate von Bunsen⁴⁾, Chapman⁵⁾ und anderen modificirt worden.

Schulze reducirt mit platinirtem Zink, Wolf, Harcourt und Siewert mit Zink und Eisenfeile, Bunsen mit einer Zink-Eisen-Spirale, Chapman mit Blattaluminium. Das gebildete Ammoniak wird durch Abdestilliren isolirt.

Die Substanz, resp. das Wasser, deren Salpetersäuregehalt man ermitteln will, ist auf Ammoniak zu prüfen; findet sich dies, so muss die Menge desselben vorher bestimmt werden.

Bunsen hat mit Hilfe seines Verfahrens bei Mineralwassern gute Resultate erhalten, ebenso Fresenius nach Harcourt's und Siewert's Methode, vermuthlich aber nur bei Abwesenheit organischer Verunreinigungen.

Die natürlichen Wasser enthalten verhältnissmässig nur geringe Mengen von Salpetersäure und noch geringere Mengen von Ammoniak; führt man die Bestimmung beider in einer Operation aus, indem man das durch Natronlauge alkalisch gemachte Wasser zuerst für sich zur Verjagung des ursprünglich vorhandenen Ammoniaks theilweise abdestillirt, darauf das reducirende Agens hinzusetzt und nach längerem Stehenlassen das aus der Salpetersäure gebildete Ammoniak durch erneutes Erhitzen übertreibt, so ist, wenn man die beiden Ammoniakmengen in titrirter Schwefelsäure auffangen will, die Anwendung einer grösseren Wasserprobe zu dem Versuche, sowie ein späteres Concentriren der durch das überdestillirte Wasser zu stark verdünnten Schwefelsäure nothwendig, also ein bedeutender Zeitaufwand unvermeidlich.

Die colorimetrische Bestimmung (Nessler's Probe) des im Destillat enthaltenen Ammoniaks liefert nur dann gute Resultate, wenn man es mit sehr geringen Mengen dieser Verbindung zu thun hat; die der gewöhnlich vorhandenen Quantität Salpetersäure entsprechenden Ammoniakmengen sind, obgleich nur kleine, für diese Methode doch schon zu bedeutend; durch Multiplication der bei den nothwendigen Verdünnungen gemachten Beobachtungsfehler entsteht eine zu starke Trübung des Resultats.

Wolf betont als Bedingung für das Gelingen dieser Methode das Erforderniss, die Reduction in kalter Lösung vorzunehmen, meine bisherigen Beobachtungen führen mich zu demselben Schlusse. Da

1) *ibid.* 1862, 379.

2) *Journ. of the chem. Soc.* XV, 385.

3) *Ann. Chem. Pharm.* CXXV, 298.

4) *Zeitschrift f. analyt. Chem.* 1870, 414.

5) *Sutton's Volumetric Analysis. Sec. ed.* 280.

die Reduction in diesem Falle nur sehr langsam vor sich geht, so erleidet man stets einen beträchtlichen Zeitverlust.

Frühling¹⁾ hat gefunden, dass die auf dem genannten Principe beruhenden Methoden bei Anwesenheit von organischen Substanzen unrichtige Resultate liefern; bei der Prüfung von Salpeterlösungen, welche durch organische Stoffe verunreinigt waren, habe ich nach der Chapman'schen Methode ebenfalls nur sehr ungenaue Zahlen erhalten. Die bei der Prüfung reiner Salpeterlösungen gewonnenen Zahlen waren dagegen annähernd richtige, obgleich etwas zu niedrige. Finkener²⁾ folgert aus seinen Versuchen, dass bei den genannten Methoden zwar alle Salpetersäure zersetzt, in keinem Falle aber der Stickstoff derselben vollständig in Ammoniak übergeführt werde.

Berücksichtigt man, dass es nur bei Anwendung der grössten Vorsicht gelingt, geringe äussere Verunreinigungen durch Ammoniak von den Apparaten und Reagentien vollständig und auf die Dauer auszuschliessen, dass dieser Umstand wiederholte Controlversuche nothwendig macht; bedenkt man ferner, dass die im Verlauf der Destillation immer concentrirter werdende alkalische Flüssigkeit, wenn stickstoffhaltige organische Substanzen (Harnstoff u. s. w.) zugegen sind, auch zersetzend auf diese einwirken und dass dadurch Ammoniak in das zweite Destillat gelangen kann, welches nicht ausschliesslich von der vorhandenen Salpetersäure herrührt, so erscheinen die auf der Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak beruhenden Methoden nicht länger geeignet, zur Bestimmung der in Brunnenwassern möglicherweise vorkommenden geringen Salpetersäuremengen zu dienen.

II. Bestimmung der Salpetersäure durch Reduction zu Stickoxyd und Wiederüberführung desselben in Salpetersäure.

Diese Reaction ist zuerst von Schlösing für die Bestimmung der Salpetersäure benutzt worden.

1) Methode von Schlösing³⁾. Schlösing kocht die zu prüfende Nitratlösung in einer mit Ableitungsröhre versehenen Kochflasche auf ein geringes Volum ein und vertreibt dadurch zugleich jede Spur von Luft aus dem Apparate. Nach einem geeigneten Verschiessen der Ableitungsröhre lässt er erkalten und saugt, ohne dass Luft hinzutreten kann, mit Hilfe des auf diese Weise im Innern des Kolbens erzeugten Vacuums zuerst eine starke Eisenchlorürlösung, später geringe Antheile von concentrirter Salzsäure auf. Das durch die Einwirkung von Eisenchlorür und Salzsäure auf die vorhandenen

¹⁾ Landwirthschaftl. Versuchsst. 8, 478.

²⁾ Rose, Analyt. Chemie. Sechste Auflage, Bd. II, 829.

³⁾ Ann. de chimie III. Tome 40. p. 479.
Journ. f. pr. Chemie 63, 142.

Nitrate erzeugte Stickoxyd wird durch allmählich gesteigertes Erhitzen ausgetrieben und in einem cylindrischen, in eine Spitze ausgezogenen Glasgefäße, welches man zuvor mit Quecksilber und wenig Kalkmilch gefüllt und über Quecksilber umgestülpt hatte, aufgefangen. Sobald man alles Stickoxyd übergetrieben hat, erhitzt man Wasser in einem zweiten, ebenfalls mit einer Ableitungsröhre von Kautschuck versehenen Kolben einige Zeit zum Sieden, schiebt die Kautschuckröhre über die Spitze des cylindrischen Glasgefäßes, entfernt die Flamme, bricht die Spitze ab und lässt das Stickoxyd in den Kolben übertreten. Nachdem man die letzten Spuren dieses Gases aus dem Sammelgefäße durch reinen Wasserstoff verdrängt hat, welcher auf gleiche Weise in den Kolben übergeführt wird, lässt man von letzterem so lange reinen Sauerstoff aufsaugen, als dadurch noch rothe Dämpfe erzeugt werden. Man verschliesst jetzt die Kautschuckröhre und damit den Kolben durch einen Quetschhahn und titirt nach 20 Minuten die aus Stickoxyd, Sauerstoff und Wasser regenerirte Salpetersäure mit verdünnter Natronlauge.

Schlössing's Verfahren ist nach dem übereinstimmenden Urtheil der erfahrensten Analytiker eine bewährte Methode, deren Resultate durch vorhandene organische Substanzen durchaus nicht beeinträchtigt werden. Allein die Ausführung dieses Verfahrens ist unbequem, erfordert beträchtliche Hilfsmittel (Quecksilber) und eine sehr geübte Hand; es sind daher mehrere Modificationen desselben in Vorschlag gebracht worden, so von Grouven¹⁾ und Frühling, welche nur die Apparate abänderten, und von Reichardt, dessen Verfahren ein erheblicher abweichendes ist.

2) Methode von Reichardt²⁾. Reichardt ersetzte, nachdem er sich zuvor überzeugt hatte, dass die durch Natronlauge absorbirten Antheile des Stickoxyds verschwindend kleine sind und vernachlässigt werden können, das Quecksilber als Sperrflüssigkeit durch Natronlauge; er versieht das Entwicklungsgefäße mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, in dessen Durchbohrungen sich zwei gebogene Glasröhren mit Kautschuckverschlüssen befinden, eine zum Einlassen der Eisenchlorürlösung und der Salzsäure, die andere zur Verbindung mit dem Natronlauge-Recipienten, also zum Ableiten des entwickelten Stickoxyds dienend. Der Recipient besteht aus zwei hohen engen Flaschen, von denen die erstere mit einem dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen und vollständig mit Natronlauge angefüllt ist. In dem oberen Theile dieses Gefäßes wird das entwickelte Stickoxyd aufgefangen. In den Durchbohrungen des Stopfens befinden sich zwei, nahezu bis auf den Boden der Flasche reichende

¹⁾ Landwirthschaftl. Versuchsst. 9, 14 u. 150.

²⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 1870, 24.

gebogene Glasröhren, von denen die erstere im Laufe des Processes in Verbindung mit der Ableitungsrohre des Entwicklungskolbens gebracht wird, die zweite aber die Communication der Natronlauge in der Sammelflasche mit der in der zweiten engen Flasche befindlichen vermittelt. Die in der dritten Durchbohrung befindliche, wenig gebogene Glasrohre, welche genau mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidet, ist mit Kautschuckverschluss versehen und dient zur Ueberführung des entwickelten Stickoxyds in den Schlösing'schen Regenerationskolben.

Die Oxydation des Stickoxyds zur Salpetersäure geschieht genau in derselben Weise wie bei Schlösing.

In Bezug auf die nähere Beschreibung des von Reichardt angegebenen Apparates verweise ich auf dessen oben angeführte Abhandlung.

Das Reichardt'sche Verfahren wird nach den von mir eingezogenen Erkundigungen am meisten, namentlich bei Wasseruntersuchungen, von allen Methoden angewandt, welche auf dem Schlösing'schen Principe beruhen; es erfordert nur geringe äussere Hilfsmittel und die Ausführung desselben ist bequem, weil der einmal durch Wasserstoff von Luft befreite Apparat zu einer grossen Anzahl von Bestimmungen dienen kann. Es ist jedoch schwierig, bei den vermehrten Kautschuckverschlüssen jede Spur von Luft auszuschliessen, dieses und nicht so sehr der Sauerstoffgehalt des Wasserstoffs, welcher letztere auch bei dem ursprünglichen Verfahren von Schlösing in Anwendung kommt, ist die Ursache, dass die nach Reichardt gewonnenen Zahlen meist etwas zu niedrige sind.

Bei Anwendung dieser Methode habe ich namentlich im Anfang meiner Untersuchung die folgenden Resultate erhalten:

Angewandte Menge der Lösung in C. C.	enthaltend Mlgr. $N_2 O_5$	Gefundene Mlgr. $N_2 O_5$	= Procente der wirklich in der Lösung vorhandenen Salpetersäure
100	5.00	4.15	83.0 pCt.
100	10.00	6.96	69.6 -
100	15.00	11.60	77.3 -
140	17.10	16.90	98.8 -
150	20.00	16.60	83.0 -
100	40.00	32.94	82.3 -

Die zur Prüfung verwandten Salpeterlösungen wurden stets mit Hilfe von reinem trockenem Salpeter, dessen Reinheit zum Ueberfluss durch eine gewichtsanalytische Salpetersäurebestimmung (Schmelzen mit Kaliumbichromat) constatirt worden war, bereitet.

VI/II/22

Die obigen Zahlen sind zu niedrige, sie zeigen auch unter sich erhebliche Abweichungen; ich gebe sie absichtlich, um darzutun, dass man ein analytisches Verfahren nicht auf Grund nur weniger Versuche verwerfen darf. Die später nach Reichardt ermittelten und weiter unten angeführten Salpetersäuremengen blieben allerdings stets etwas, aber unbedeutender hinter den wirklich vorhandenen zurück und es konnte mit Sicherheit ermittelt werden, dass eine zu starke Erhöhung der zur Zersetzung angewandten Mengen von Eisenchlorür und Salzsäure die obigen Unregelmässigkeiten verursacht hatte. 10 — 15 C. C. einer nahezu gesättigten Eisenchlorürlösung genügen vollständig zur Zersetzung von 1—40 Mgr. Salpetersäure.

III. Methoden, welche die Menge der in einer Substanz (Wasser) vorhandenen Salpetersäure durch Messen des daraus dargestellten Stickoxyds bestimmen.

Dieses Princip wurde zuerst von Walter Crum¹⁾ für die Bestimmung der Salpetersäure benutzt, sein Verfahren ist von Frankland²⁾ und Armstrong modificirt worden. Auch Fr. Schulze³⁾ hat die gasvolumetrische Bestimmung bei einer Modification der Schlösing'schen Methode mit Vortheil angewandt.

1) Methode von Walter Crum. Dieses Verfahren und die von Frankland und Armstrong angegebene Modification desselben beruhen auf der Zersetzung der Nitate in sehr concentrirter Lösung durch einen Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure und auf der Umwandlung der dadurch in Freiheit gesetzten Salpetersäure in Stickoxyd durch Schütteln mit Quecksilber.

Das Stickoxyd wird entweder in der Zersetzungsröhre oder nach Frankland und Armstrong, nachdem es in einen gasometrischen Apparat gebracht worden ist, gemessen. Chlorverbindungen dürfen durchaus nicht zugegen sein und müssen, ehe man die eigentliche Bestimmung ausführt, durch Versetzen des eingeengten Wassers mit Silbersulfatlösung entfernt werden.

Die Methode giebt genaue Resultate, auch bei Gegenwart organischer Substanzen; nur soll nach Finkener⁴⁾ die Zersetzung sehr kleiner Quantitäten von Nitraten längere Zeit erfordern.

Das Eindampfen einer grösseren Menge Wasser auf ein sehr geringes Volum (1—2 C. C.), das Ueberfüllen des letzteren in die Zersetzungsröhre, das Ausfällen der Chloride durch Silbersulfatlösung und die dadurch nothwendig gewordene Filtration sind lästige Operationen; das Erforderniss von Silbersulfat, grösserer Mengen Queck-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. LXII, 288.

²⁾ Journ. of the chem. Soc. II, V. 6, 77.

³⁾ Zeitschr. f. analyt. Chem. 1870, 401.

⁴⁾ Rose, Analyt. Chemie. Sechste Auflage, Bd. II, 826.

silber und complicirter Messapparate gestatten die Ausführung dieser Methode nur in einem wohleingerichteten Laboratorium.

2) Methode von Fr. Schulze. Schulze zersetzt die in dem stark eingeengten Wasser vorhandenen Nitate genau wie Schlösing durch Salzsäure und Eisenchlorür, fängt das durch Erhitzen entwickelte Stickoxyd über feuchtem Quecksilber auf und bringt es schliesslich in eine graduirte Glasröhre, worin er es dem Volumen nach bestimmt.

Auch das Schulze'sche Verfahren giebt durchaus sichere Resultate. Vorhandene organische Substanzen schaden ebensowenig wie bei der ursprünglichen Methode von Schlösing.

Zahlreiche Versuche von Wulfert¹⁾ haben gezeigt, dass bei der Absorption des auf obige Weise entwickelten Stickoxyds durch eine Eisenchlorürlösung nur sehr geringe und zu vernachlässigende Mengen von Gas unabsorbirt zurückbleiben; meine Versuche bestätigen diese Beobachtung in allen ihren Theilen.

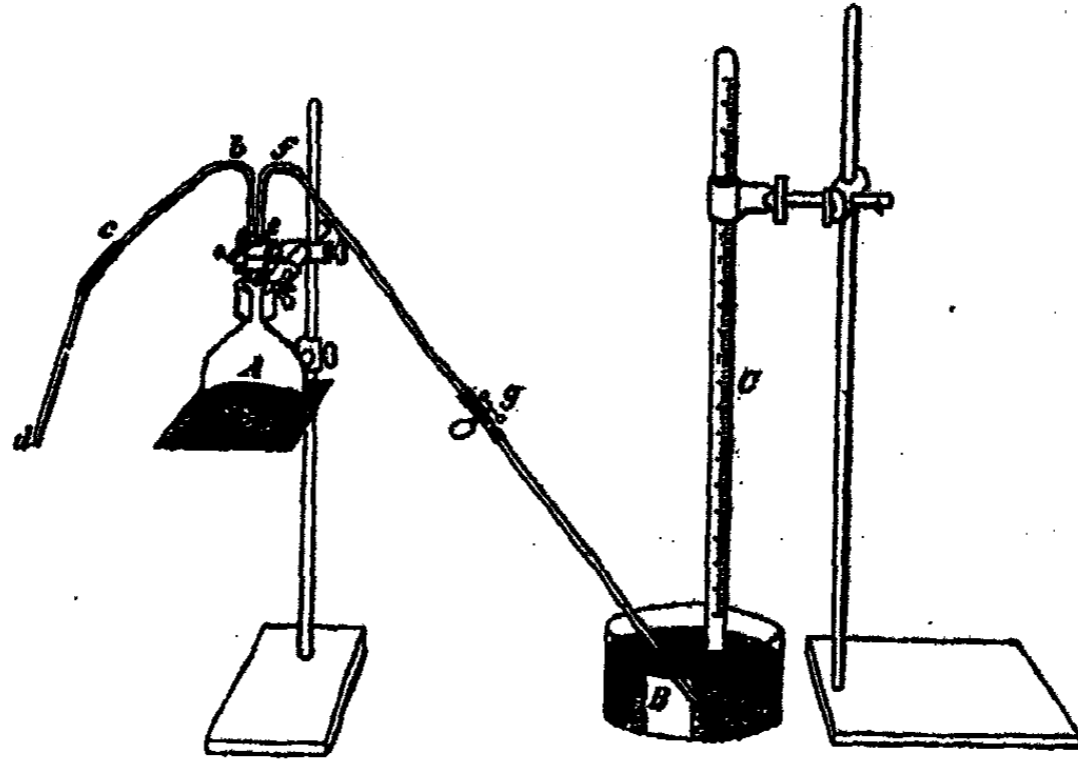
Nur das Erforderniss einer grösseren Menge von Quecksilber war bei dem von mir verfolgten Zwecke, der Auffindung einer guten und doch mit möglichst geringen Hilfsmitteln ausführbaren Methode, bedenklich.

Nachdem Reichardt von Neuem nachgewiesen hatte, dass nur verschwindend kleine Mengen von Stickoxyd durch Natronlauge zurückgehalten werden, lag kein Grund mehr vor, weshalb man nicht auch bei dem Schulze'schen Verfahren das Quecksilber durch Natronlauge als Sperrflüssigkeit ersetzen sollte; meine Versuche zeigen, dass dies ohne den geringsten Nachtheil für die Resultate der Bestimmung geschehen kann. Die Methode von Schulze ist bei den im hiesigen Laboratorium angestellten Versuchen daher in folgender Form in Anwendung gebracht worden (Siehe S. 1042.)

100—300 C. C. des zu prüfenden Wassers werden in einer Schale bis zu etwa 50 C. C. eingedampft und diese zusammen mit den etwa durch Kochen abgeschiedenen Erdalkalicarbonaten in ein etwa 150 C. C. fassendes Kölbchen *A* gebracht. Wenn Theile des Niederschlags fest an den Wandungen des Abdampfgefässes haften, so werden sie einige Male mit wenig destillirtem Wasser gewaschen; es ist jedoch durchaus nicht nöthig, sie vollständig in den Zersetzungskolben *A* zu bringen. Dieser ist mit einem doppelt durchbohrten Kautschuckstopfen verschlossen, in dessen Durchbohrungen sich zwei gebogene Röhren *abc* und *efg* befinden. Die erste ist bei *a* zu einer nicht zu feinen Spitze ausgezogen und ragt etwa 2 Centim. unter dem Stopfen hervor; die zweite Röhre schneidet genau mit der unteren Fläche des Stopfens ab. Die beiden Röhren sind bei *c* und *g* durch dünne Kautschuckschläuche mit den Glasröhren *od* und *gh* verbunden

¹⁾ H. Wulfert, Dissertationsschrift der phil. Fac. Rostock.

und an diesen Stellen durch Quetschhähne verschliessbar. Ueber das untere Ende der Röhre gh ist ein Kautschuckschlauch gezogen, um sie vor dem Zerbrechen zu schützen. B ist eine mit 10procentiger



Natronlauge gefüllte Glaswanne, C eine in $\frac{1}{2}$ C. C. getheilte, möglichst enge, mit ausgekochter Natronlauge gefüllte Messröhre.

Man kocht bei offenen Röhren das eingedampfte Wasser in dem Kochfäschen noch weiter ein und bringt gegen Ende der Operation das untere Ende des Entwicklungsrohres $efgh$ in die Natronlauge, so dass die Wasserdämpfe theilweise durch dieselbe entweichen. Nach einigen Minuten drückt man den Kautschuckschlauch bei g mit den Fingern zusammen; wenn durch Kochen die Luft bereits vollständig entfernt worden war, so steigt die Natronlauge schnell wie in ein Vacuum zurück, und man fühlt einen sehr gelinden Schlag am Finger. Man setzt in diesem Falle bei g den Quetschhahn an und lässt die Wasserdämpfe durch $abcd$ entweichen, bis nur noch 10 C. C. Flüssigkeit in dem Zersetzungskolben vorhanden sind. Hierauf entfernt man die Flamme, schliesst bei c mittelst des Quetschhahns und spritzt die Röhre cd mit Wasser voll. Es bleibt hierbei leicht in dem Kautschuckschlauch bei c ein Luftbläschen zurück, welches man durch Drücken mit den Fingern entfernen muss. Man schiebt nun die Röhre C über das untere Ende der Entwicklungsröhre $efgh$, so dass dieses 2—3 Centim. in jene hineinragt. Man wartet einige Minuten, bis sich im Innern des Kolbens A ein Vacuum durch Zusammenziehen der Schläuche bei c und g zu erkennen giebt. Man giesst nahezu gesättigte Eisenchlorürlösung in ein kleines Becherglas, welches in seinem oberen Theile zwei Marken trägt, den von 20 C. C. Flüssigkeit darin eingenommenen Raum bezeichnend; zwei andere Gläser

stellt man, mit concentrirter Salzsäure theilweise gefüllt, bereit. Man bringt darauf die Röhre *cd* in die Eisenchlorürlösung, öffnet den Quetschbahn und lässt 15—20 C. C. von der Lösung einfließen. Die letztere entfernt man aus der Röhre, indem man noch zweimal geringe Mengen Salzsäure nachsteigen lässt. Man bemerkt häufig bei *b* eine kleine Gasblase, welche von etwas bei negativem Druck aus der starken Lösung entwickelten Salzsäuregas herrührt, sie verschwindet fast vollständig, sobald der Druck im Innern der Flasche *A* steigt.

Man erwärmt mit Hilfe eines Bunsen'schen Gasbrenners zuerst sehr gelinde, bis die Kautschuckschläuche bei *o* und *g* sich etwas aufblähen. Nun ersetzt man den Quetschbahn bei *g* durch die Finger und lässt, sobald der Druck stärker wird, das entwickelte Stickoxyd nach *C* übersteigen. Gegen Ende der Operation verstärkt man die Flamme und destillirt, bis sich das Gasvolum in *C* nicht mehr vermehrt. Das zuletzt reichlich entwickelte Salzsäuregas wird mit Heftigkeit von der Natronlauge absorbiert und es entsteht ein eigenthümlich knatterndes Geräusch; man braucht jedoch durchaus kein Zerschlagen der Entwicklungsröhre zu befürchten, wenn man Sorge getragen hat, das untere Ende derselben, wie angegeben, mit Kautschuck zu umgeben. Nach vollständigem Uebertreiben des Stickoxyds entfernt man die Röhre *gh* aus der graduirten Röhre *C* und bringt letztere in einen grossen Cylinder, in welchem sich kaltes Wasser (15—18° C.) befindet. Schon nach 20 Minuten kann man das Volum des Stickoxyds ablesen. Man reducirt dasselbe auf 0° C. und 760^{mm} B. und berechnet daraus die Menge der vorhandenen Salpetersäure.

Der Raum, welchen das einem Mlgr. Salpetersäure (N_2O_6) entsprechende Stickoxyd bei 0° C. und 760^{mm} B. einnimmt, beträgt 0.41 C. C.; wendet man daher eine oben verengte graduirte Röhre zum Auffangen und Messen des Stickoxyds an, so lassen sich noch Bruchtheile von Mlgr. Salpetersäure nach diesem Verfahren bestimmen. Versieht man endlich die Messröhre am oberen Ende mit einem Glasbahn, so ist die Möglichkeit gegeben, indem man das Stickoxyd in eine Eisenchlorürlösung übersteigen und davon absorbieren lässt, sich bei jedem einzelnen Versuche von der Abwesenheit fremder Gase zu überzeugen. Da hierbei zuweilen, wie bereits früher erwähnt, Spuren eines indifferenten Gases zurückbleiben, welche man allerdings gewöhnlich vernachlässigen kann, so empfiehlt es sich doch, Wasser von sehr geringem Salpetersäuregehalt durch Eindampfen vorher so weit zu concentriren, dass die zum Versuch verwandte Quantität desselben etwa 3 Mlgr. Salpetersäure enthält. Ein später angeführtes Verfahren (Titriren mit Indigolösung) erlaubt, den Gehalt eines Wassers an Salpetersäure in wenigen Minuten annähernd zu schätzen und so den erforderlichen Concentrationsgrad festzustellen.

Die zur Zersetzung verwandten Mengen von Eisenchlorür und

Salzsäure dürfen nicht über die Gebühr erhöht werden, da Stickoxyd, wie schon erwähnt, aus zu verdünnten Lösungen nur schwierig durch Erhitzen vollständig auszutreiben ist.

Die durch das so veränderte Schulze'sche Verfahren erhaltenen Resultate sind im Folgenden mit den bei weiteren Versuchen nach Reichardt ermittelten Zahlen zusammengestellt:

Angewandte Lösung	Gef. nach Reichardt		= Procente	Gef. nach Schulze	
	enthaltend Mlgr. N ₂ O ₅	Mlgr. N ₂ O ₅		Mlgr. N ₂ O ₅	= Procente
100	5	4.48	89.6	5.06	101.2
100	10	9.66	96.6	10.10	101.0
100	20	19.44	97.2	19.78	98.9
100	40	39.42	98.5	39.36	98.4

IV. Methoden, welche aus der oxydirenden Einwirkung der Salpetersäure auf Indigolösung die Menge der vorhandenen Salpetersäure erschliessen.

Marx¹⁾ hat auf die Oxydirbarkeit und Entfärbung von Indigolösung durch Salpetersäure zuerst eine Methode gegründet.

Marx versetzt 50 C. C. des zu prüfenden Wassers mit 100 C. C. concentrirter reiner Schwefelsäure und lässt von einer verdünnten Indigolösung so lange zu der heissen Flüssigkeit hinzufliessen, bis dieselbe dadurch grün gefärbt erscheint. Der Wirkungswerth der Indigolösung ist unter vollständig gleichen Bedingungen vorher durch eine Salpeterlösung von bestimmtem Gehalt festgestellt worden.

Trommsdorf²⁾ wendet nur 25 C. C. Wasser, welche er mit dem doppelten Volumen concentrirter Schwefelsäure versetzt, zu einem Versuche an; er ermittelt durch einen Vorversuch die ungefähre Menge der zu verbrauchenden Indigolösung, setzt diese bei einem zweiten Versuche auf einmal hinzu und titirt bis zur Grünfärbung; er verbessert so einen Fehler, welcher durch zu langsames Manipuliren entstanden sein kann.

Goppelsroeder³⁾ verfährt bei dem ersten Versuche genau nach Marx, setzt bei einem zweiten die verbrauchte Menge Indigolösung vor der Schwefelsäure und danach von ersterer noch bis zur Grünfärbung hinzu. Er entfärbt auf diese Weise mit derselben Menge Salpetersäure eine grössere Menge Indigolösung.

Van Bemmelen⁴⁾ vermischt das zu prüfende Wasser stets zu-

¹⁾ Zeitschrift f. analyt. Chemie 1868, 412.

²⁾ ibid. 1870, 171.

³⁾ ibid. 1870, 1.

⁴⁾ ibid. 1873, 136.

erst mit Indigolösung, setzt darauf das anderthalb bis zweifache Volum von der gesammten Flüssigkeitsmenge an Schwefelsäure hinzu und ermittelt die zur Grünfärbung erforderliche Menge Indigolösung durch wiederholte Versuche. Auch er entfärbt mit derselben Menge Salpetersäure eine grössere Menge Indigolösung.

Finkener¹⁾ versetzt 50 C. C. Wasser mit nur 33 C. C. concentrirter Schwefelsäure, erwärmt das Ganze auf 122—125° C. und titrirt darauf mit Indigolösung.

Fischer²⁾ endlich lässt zu einer Mischung von Indigolösung und concentrirter Schwefelsäure Salpeterlösung oder salpetersäurehaltiges Wasser fliessen, unter diesen Bedingungen wird durch die gleiche Quantität Salpetersäure ebenfalls eine grössere Menge Indigo als bei Marx entfärbt.

Finkener³⁾ macht darauf aufmerksam, wie sehr die Schärfe der Reaction von Salpetersäure auf Indigolösung von den Umständen abhängt, unter denen sie stattfindet und betont namentlich, dass sie durch geringe Mengen vorhandener Chloride bedeutend gesteigert werde. Er folgert aus seinen Versuchen, dass die Menge Indigolösung, welche von einer bestimmten Menge Salpetersäure entfärbt wird, im Allgemeinen abnimmt mit steigendem Gehalt an Schwefelsäure, mit der Erhöhung der Temperatur und mit steigender Dauer des Versuches.

Goppelsroeder und van Bemmelen halten die durch das Verfahren von Marx gewonnenen Resultate für ungenaue; meine Versuche bestätigen letzteres durchaus nicht, so lange es sich um die Untersuchung von Salpeterlösungen, welche frei sind von organischen Substanzen, handelt.

Die abweichenden Resultate, welche die verschiedenen Forscher bei Abänderungen der Methode von Marx erhalten haben, lassen sich meiner Ueberzeugung nach auf einfache Weise erklären.

Die vorliegende Bestimmung der Salpetersäure beruht auf dem Messen der oxydirenden Wirkung dieser Säure auf Indigo; entsteht hierbei nun stets dasselbe farblose oder wenig gefärbte Oxydationsprodukt, vielleicht Isatin, wie sich unter gleichen Verhältnissen aus einem Ferrosalz ein Ferrisalz und nichts weiter bildet? Oder ist es nicht vielmehr wahrscheinlich, ja gewiss, dass die Oxydation eine verschieden weitgehende sein wird, je nach den Bedingungen, unter denen man sie vornimmt? Die Methode kann danach nur dann gute Resultate liefern, wenn die Bedingungen im Verlauf der Oxydation möglichst wenig von einander abweichen; da aber bei der Titrirung

¹⁾ Rose, *Analyt. Chem.* Bd. II, 881. Sechste Aufl.

²⁾ *Journ. f. pr. Chem.* 1878, 57.

³⁾ Rose, *Analyt. Chem.* Bd. II, 880. Sechste Aufl.

das Verhältniss von Schwefelsäure zu Wasser und damit die Temperatur und Concentration sich in jedem Augenblicke ändert, so ergeben sich daraus von selbst die engen Grenzen, zwischen welchen die Ausführung einer solchen empirischen Bestimmung allein möglich ist, und die Nothwendigkeit, den Versuch in kürzester Zeit zu Ende zu führen.

Diesen Anforderungen genügen das Verfahren von Marx, die Modificationen von Trommsdorf, Finkener und van Bemmelen annähernd. Gegen die ersteren drei Methoden ist der Einwand erhoben worden, dass sich bei dem Versetzen von Nitratlösung mit einem grossen Ueberschuss concentrirter Schwefelsäure Spuren von Salpetersäure verflüchtigen können, bevor sie auf Indigolösung gewirkt haben; bei den in dieser Richtung gemachten Versuchen habe ich jedoch ebensowenig wie Fischer den geringsten Verlust von Salpetersäure nachweisen können.

Die Goppelsroeder'sche Modification, wobei ein Theil der Salpetersäure *in statu nascendi*, ein anderer Theil in Schwefelsäurelösung auf Indigo einwirkt, wird dagegen voraussichtlich abweichende Resultate ergeben.

Van Bemmelen hat dies früher schon nachgewiesen, auch die folgenden Versuche bestätigen es:

Salpeterlösung 1 C. C. = 1 Mgr. N_2O_5	Dest. Wasser Salpeters. frei	Indigolösung v. d. Schwefels. h.	Schwefel- säure =	Noch ver- brauchte Indigol.	Gesamt- menge d. Indigol.
1 C. C.	24 C. C.	— C. C.	50 CC. =	8.2 C. C.	8.2 C. C.
-	-	8 -	- =	2.0 -	10.0 -
-	-	10 -	- =	2.5 -	12.5 -
-	-	12.5 -	- =	1.5 -	14.0 -
-	-	14 -	- =	3.3 -	17.3 -

Fischer's Verfahren, wobei die Salpeterlösung einem Gemisch von Indigolösung und Schwefelsäure hinzugesetzt wird, liefert solange gute Resultate, als der Salpetersäuregehalt des zu prüfenden Wassers nicht zu gering ist, als also das Verhältniss von Wasser und Schwefelsäure dabei innerhalb bestimmter Grenzen bleibt. Bei der Prüfung sehr geringhaltiger Wasser liegt die Gefahr nahe, dass diese Grenzen überschritten werden; mehrfach wiederholte Versuche sind dann unumgänglich nothwendig.

Das bisher Gesagte bezieht sich ausschliesslich auf Lösungen von reinem Salpeter oder von mineralischen Salzgemischen; anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn auch organische Substanzen, und namentlich leicht oxydierbare, zugegen sind.

Schon Fischer hat nachgewiesen, dass diese die Resultate der Indigotitrirung beeinflussen, und diese Beobachtung wird durch meine weiter unten angeführten Versuche bestätigt.

Bei den Modificationen von van Bemmelen und Fischer, bei denen die Salpetersäure, sobald sie in Freiheit gesetzt wird, Indigolösung vorfindet, also nicht Zeit hat, zuerst ausschliesslich auf andere gleichzeitig anwesende organische Substanzen oxydierend einzuwirken, ist diese Beeinflussung geringer als bei den übrigen Methoden; da aber eine mehr oder weniger bedeutende Beeinflussung fast immer stattfindet, so ist die einzige Abhilfe für diesen Uebelstand in einem von Wagner¹⁾ und Anderen gemachten Vorschlage zu suchen, welche die organischen Substanzen vorher durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entfernen.

Führt man diese Oxydation aber aus, so kann man getrost anstatt des Verfahrens von van Bemmelen, bei welchem erst durch vier- bis fünfmal wiederholte Versuche brauchbare Resultate erhalten werden, oder des Verfahrens von Fischer, welches ebenfalls zuweilen zu Unzuträglichkeiten führt, die Methoden von Marx, Trommsdorf oder Finkener anwenden. Bei seit einem Jahre wiederholten Versuchen bin ich stets auf die Trommsdorf'sche Modification zurückgekommen.

Nach derselben arbeitet man unzweifelhaft am schnellsten, und der Verbrauch an reiner concentrirter Schwefelsäure ist verhältnissmässig gering.

Bei der Titrirung verwende ich eine Indigolösung, von welcher 6–8 C. C. einem Mlgr. Salpetersäure ($N_2 O_5$) entsprechen, und mache den Versuch mit solchen Wassermengen, welche höchstens 3–4 Mlgr. Salpetersäure in 25 C. C. Flüssigkeit enthalten. Wasser von höherem Salpetersäuregehalt müssen durch salpetersäurefreies destillirtes Wasser vorher verdünnt werden.

Dass innerhalb dieser engen Grenzen genügend scharfe Zahlen erhalten werden, erhellt aus folgenden Versuchen:

I.

Salpeterlösung 1 C. C. = 1 Mlgr. $N_2 O_5$	Dest. Wasser	Conc. Schwefels. = Indigolösung
0,5 C. C.	24,5 C. C.	50 C. C. = 4,2 C. C.
1 -	24 -	- = 8,2 -
2 -	23 -	- = 16,5 -
3 -	22 -	- = 24,4 -
4 -	21 -	- = 32,5 -

¹⁾ Bayerisch. Industrie- und Gewerbeblatt 1872, 108.

II

Salpeterlösung 1 C. C. = 1 Mgr. N ₂ O ₅	Dest. Wasser	Schwefels. = Indigolösung
1 C. C.	24 C. C.	50 C. C. = 8 C. C.
2 -	23 -	- = 16 -
3 -	22 -	- = 24 -
4 -	21 -	- = 32 -

Die bei der ersten Versuchsreihe angewandte Indigolösung war aus dem Indigo des Handels, die bei der zweiten benutzte aus Indigotin dargestellt worden.

Um zu entscheiden, ob bereits geringe organische Verunreinigungen im Stande seien, die Resultate dieses Verfahrens erheblich zu beeinflussen, wurden vier Brunnenwasser, welche nur mässige Mengen von organischen Substanzen und keine Salpetersäure enthielten, zum Verdünnen der Salpeterlösung benutzt; bei dem Titriren mit einer Indigolösung, von welcher 8.7 C. C. 1 Mgr. Salpetersäure anzeigten, ergaben sich folgende Zahlen:

Salpeterlösung 1 C. C. = 1 Mgr. N ₂ O ₅	Brunnen- Wasser salpeters. frei	Schwefels. = Indigolösung
1 C. C.	24 C. C.	50 C. C. = 8.6 C. C.
2 -	23 -	- = 16.8 -
3 -	22 -	- = 26.0 -
4 -	21 -	- = 34.8 -

Die Abweichungen sind hierbei nur gering, sie werden jedoch bedeutender, sobald der Gehalt eines Wassers an organischen Substanzen steigt.

Um nochmals nachzuweisen, dass grössere Mengen organischer Verunreinigungen weder störend bei der Reichardt'schen noch bei der modificirten Schulze'schen Methode einwirken und um zu prüfen, welchen Einfluss sie auf die Resultate des Trommsdorfschen Verfahrens ausüben, und wie weit derselbe sich durch vorherige Oxydation der organischen Substanzen mittelst Kaliumpermanganats beseitigen lässt, sind die folgenden Versuche angestellt worden:

Mit Hülfe 1) einer reinen Salpeterlösung von bestimmtem Gehalt, 2) einer Caramellösung, welche im Liter die 1 Gr. Rohrzucker entsprechende Menge Caramel enthielt, 3) einer Eiweisslösung, welche durch Auflösen eines Hühnereiweisses zu 1 Liter erhalten worden war, und 4) einer Harnlösung, welche aus gleichen Theilen eines normalen Menschenharns und destillirten Wassers bestand, wurden,

nachdem man in den drei zuletzt erwähnten Lösungen die Abwesenheit jeder Spur von Salpetersäure nachgewiesen hatte, verunreinigte Salpeterlösungen dargestellt, welche bestimmte Mengen sowohl von der Salpetersäure als auch von den Verunreinigungen enthielten.

Die Oxydation der organischen Substanzen geschah in folgender Weise:

100 C. C. der zu prüfenden Lösung wurden mit $\frac{1}{2}$ C. C. reiner Natronlauge und einer überschüssigen Menge von $\frac{1}{100}$ n Kaliumpermanganatlösung zehn Minuten lang zum Sieden erhitzt; nach dem Erkalten auf 60° C. säuerte man mit Schwefelsäure an, nahm den Ueberschuss an Kaliumpermanganat durch eine bestimmte Menge $\frac{1}{100}$ n Oxalsäure fort und titrirte mit Chamaeleonlösung bis zur schwachen Röthung. Die erkaltete Flüssigkeit wurde mit reinem destillirtem Wasser auf 150 C. C. verdünnt, 25 C. C. hiervon verwandte man zu der zweiten Titrirung mit Indigolösung.

Bei der Prüfung der verunreinigten Lösungen nach den verschiedenen Methoden wurden die folgenden Resultate erhalten:

Lösung enthaltend in 100 C. C.	Nach Schulze		Nach Reichardt		Durch Titiren mit Indigolösung	
	z. Versuch angew. Probe	gefunden Mlgr. N ₂ O ₅ in 100 C. C.	z. Versuch angew. Probe	gefunden Mlgr. N ₂ O ₅ in 100 C. C.	v. d. Oxydation	n. d. Oxydation
10 C. C. Caramellösung	200 C. C.	8.12	200 C. C.	6.83	6.00	6.93
5 -	300 -	10.81	300 -	10.98	9.15	9.75
1 - Eiweißlösung	100 -	7.01	300 -	5.51	6.80	7.20
4 - Haralösung	100 -	3.03	600 -	2.82	0.50	2.00
1 -	100 -	15.92	300 -	15.39	15.50	15.90

Bei der Bestimmung der Salpetersäure in einigen Brunnenwassern wurden die folgenden Zahlen erhalten:

Theile Salpetersäure (N₂O₅) in 100.000 Theilen Wasser.

Wasser No. I. - II. - III.	Nach Schulze		Nach Reichardt		Durch Indigotitrierung	
	Zur Oxydation der in 100 C. C. enthaltenen organ. Substanz erforderliche Mlgr. KaMnO ₄	zum Versuch angew. Probe	zum Versuch angew. Probe	v. d. Oxyd.	n. d. Oxyd.	
I.	3.4	200 C. C.	300 C. C.	9.20	9.45	
II.	3.6	-	-	17.00	17.32	
III.	2.1	-	-	1.60	1.65	

Im Vorstehenden glaube ich nachgewiesen zu haben, dass von den bei Wasseruntersuchungen überhaupt in Frage kommenden und bisher angewandten Methoden das etwas veränderte Verfahren von Schulze, so wie die Methoden von Reichardt und Trommsdorf den früher präcisirten Anforderungen an ein allgemein anwendbares Verfahren am meisten genügen; aus den angeführten Versuchen geht hervor, dass das Verfahren von Schulze auch in modificirter Form unter allen Umständen die genauesten Resultate liefert. Der nach Reichardt ermittelte Salpetersäuregehalt eines Wassers ist fast immer unbedeutend zu niedrig und die nach Trommsdorf festgestellten Werthe sind ungenau, wenn das geprüfte Wasser bedeutende Mengen leicht oxydirbarer organischer Substanzen enthielt. Der nachtheilige Einfluss derselben lässt sich einigermassen, wenn auch nicht immer vollständig, durch vorherige Oxydation des verunreinigten Wassers mittelst Chamaeleonlösung beseitigen. Die letzte Methode empfiehlt sich besonders für annähernde Schätzungen der in einem Wasser enthaltenen Salpetersäure und wird mit Vortheil angewandt, um die für die genaueren Methoden erforderlichen Mengen des zu prüfenden Wassers festzustellen.

Die Untersuchung über Methoden zur Salpetersäurebestimmung habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. Joseph Bendix ausgeführt, welchem Herrn ich für die mir gewährte Unterstützung an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank sage.

287. C. Mylius und E. Mylius: Ueber die Zusammensetzung des Cascarillins.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CLXXIII.)

(Eingegangen am 1. August.)

Bekanntlich enthält *Cortex Cascarillas* der Apotheken einen krystallisirbaren Bitterstoff, welcher von seinem Entdecker Duval Cascarillin genannt worden ist.¹⁾ R. V. Tuson erwähnt denselben später²⁾ bei Besprechung seines Ricinins, einer in den Samen von *Ricinus communis* vorkommenden Base und sagt, dass Ricinin und Cascarillin grosse Aehnlichkeit mit einander besäßen. Letzterer Stoff gerieth uns kürzlich zufällig in die Hand, so dass wir Gelegenheit hatten, die bisher unbekannte Zusammensetzung desselben zu ermitteln.

In *Estr. Cascarillas pharm. Ber. ed. VII* wurde ein aus weissen

¹⁾ Gerhardt, *Traité de Chimie* IV, 279.

²⁾ Chem. Soc. Journ. (2) II, 195.

Kügelchen ähnlich dem Jnulin bestehender Absatz beobachtet, welcher beim Anflösen des Extractes in Wasser ungelöst blieb. Aus Alkohol mehrmals umkrystallisirt bildete die Substanz nadelförmige mikroskopische Prismen von weisser Farbe, sehr bitterm Geschmack und dem Schmelzpunkt $+205^{\circ}$. Schwer löslich in Wasser, Chloroform, Weingeist, wurde es von Aether und heissem Alkohol leicht gelöst. 100 Theile Wasser von 100° lösten 0.127 Th. der Krystalle, 100 Th. Alkohol von $+8^{\circ}$ lösten 3.33 Theile. Die übrigen Eigenschaften stimmten mit den von Duval über Cascarillin gemachten Angaben überein. So wurde namentlich die Beobachtung bestätigt, dass das Cascarillin, denn dafür mussten die aus dem Extractabsatz gewonnenen Krystalle angesprochen werden, durch Schwefelsäure zu einer dunkelrothen Flüssigkeit gelöst wird, aus welcher Wasser grüne Flocken fällt. Dagegen konnte entgegengesetzt den Angaben Duval's durch Salzsäure keine gefärbte Lösung erhalten werden. Cascarillin ist nicht flüchtig, sondern zersetzt sich beim Erhitzen mit Hinterlassung schwerverbrennlicher Kohle.

Wie wenig Aehnlichkeit das Cascarillin mit Ricinin besitzt, ergibt sich schon aus der Zusammensetzung des ersteren. Während Ricinin eine wohlcharacterisirte Base ist, verhält sich Cascarillin gegen wässrige Alkalien und Säuren vollständig indifferent und enthält keinen Stickstoff. Bei der Analyse wurden folgende Werthe erhalten, welche der empirischen Formel $C_6 H_9 O_2$, die selbstverständlich zu verdoppeln ist, entsprechen:

	Theorie.		Versuch.			
			I.	II.	III.	IV.
C_6	72	63.71	62.62	63.72	64.02	63.64
H_9	9	7.97	7.99	8.02	8.07	8.14
O_2	32	28.32	—	—	—	—
	113	100.00				

Analyse I ist mit Kupferoxyd, die übrigen mit Bleichromat, jede mit auf's Neue umkrystallisirter Substanz ausgeführt worden.

Es wurden auch Versuche gemacht, durch Darstellung von Derivaten aus der durch die Analyse festgestellten empirischen Formel eine rationelle abzuleiten, bisher jedoch ohne Resultat. Brom wirkt energisch auf Cascarillin ein, das harzartige Reactionsprodukt war jedoch nicht rein zu erhalten. Auch ein durch rauchende Salpetersäure entstehendes Nitroproduct gab nicht befriedigende analytische Zahlen. Durch Kochen mit verdünnten Säuren lässt sich keine Spaltung bewirken, ein Glycosid ist das Cascarillin also nicht.

Eine Vervollständigung dieses Fragments hängt von der Beschaffung grösserer Mengen Material ab.

288. E. Mylius: Ueber ein Oxydationsprodukt des Caryophyllins.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CLXXIV.)

(Eingegangen am 1. August.)

Die Aufmerksamkeit, welche von vielen Chemikern der Camphergruppe zugewendet wird, veranlasste mich zu der Untersuchung des Caryophyllins, einer als Isomeres des Camphers angesehenen Substanz. Ich hoffte dadurch zu Thatsachen zu gelangen, welche für die Kenntniss des Camphers selbst Interesse bieten möchten. Ist es mir nun auch nicht gelungen, Resultate in der erwähnten Richtung zu erzielen, so sehe ich mich doch veranlasst, die bisher ermittelten Thatsachen zu veröffentlichen, um etwaigen Begegnungen auf dem zu bearbeitenden Felde vorzubeugen.

Caryophyllin ist bekanntlich ein in den Gewürznelken vorkommender krystallisirter Körper, dessen empirische Formel nach übereinstimmenden Angaben von Dumas, Mylius, Muspratt, Gerhardt $C_{10}H_{16}O$ ist. Diese Substanz sublimirt nach Muspratt erst bei einer Temperatur von 285° , während Campher, seine wahren Isomere und im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt ihm nahestehende Körper bei etwa $225-250^{\circ}$ destilliren. Es ist daher kaum anzunehmen, dass die Moleculargrösse des Caryophyllins der des Camphers gleich ist. Vielmehr ist es wahrscheinlich, dass die Formel des Caryophyllins $C_{20}H_{32}O_2$ ist.

In der Absicht durch Darstellung von Derivaten des Caryophyllins für diese Annahme weitere Stützen zu suchen, wurde der Versuch gemacht, das Caryophyllin zu nitriren. Die hierzu verwendete Substanz verdanke ich der Güte meines Vaters, welcher dieselbe dargestellt hatte. Ihre Eigenschaften wurden übereinstimmend mit den Angaben früherer Autoren gefunden, nur erwies sich reines Caryophyllin in Alkalien vollständig unlöslich. Um die Reinheit des zu verwendenden Materials festzustellen, wurde eine Verbrennung ausgeführt, welche ergab

Theorie.	Versuch.
78.96 C	78.69 C
10.52 H	10.50 H

Reines Caryophyllin wurde in rauchende Salpetersäure eingetragen, welche durch kaltes Wasser ohne besondere Sorgfalt gekühlt wurde. Es löste sich unter bedeutender Wärmeentbindung und Entwicklung von Stickstoffoxyd, bis die Flüssigkeit einen gewissen Concentrationsgrad erreicht hatte, bei welchem plötzlich die Bildung von Krystallen begann. Binnen kurzer Frist war die ganze Flüssigkeit zu einem Brei erstarrt. Die ausgeschiedenen mikroskopischen Krystalle waren von weisser Farbe, nadelförmig und zu pinselförmigen Büscheln vereinigt. Sie wurden durch Absaugen mittelst der Sprengel'schen Pumpe auf

einem mit einer Glaskugel verstopften Trichter von dem grössten Theil der überschüssigen rauchenden Salpetersäure befreit, mit Salpetersäure von 1.2 spec. Gew. gewaschen, in Ammoniak gelöst, mit Salzsäure wieder gefällt, in Alkohol gelöst, mit Wasser gefällt, und letzteres Verfahren noch 2—3mal wiederholt. Aus der abgesaugten Salpetersäure wurden durch Vermischen mit Wasser, Waschen der ausgeschiedenen weissen Flocken und weitere Reinigung in der oben angegebenen Weise noch weitere Mengen derselben Substanz erhalten.

Der so gewonnene Körper, das einzige Produkt der Einwirkung rauchender Salpetersäure auf Caryophyllin, war frei von Stickstoff und besass die Eigenschaften einer Säure. Alle Versuche, diese Säure aus indifferenten Lösungsmitteln zu krystallisiren, blieben erfolglos. Sie war nur aus rauchender Salpetersäure in Krystallen zu erhalten. Aus andern Lösungsmitteln schied sie sich sowohl beim Erkalten der heiss gesättigten Lösungen als beim freiwilligen Verdunsten in amorphen Zustände aus. Sie löste sich sehr schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig. Wässrige Alkalien nahmen sie schnell mit gelber Farbe auf. Die so erhaltenen Salzlösungen schäumten fast so stark wie Seifenwasser. Anfangs geschmacklos löste sie sich allmählig in dem alkalischen Speichel, so dass ihr bitterer Geschmack erst nach einiger Zeit hervortrat. Ein bestimmter Schmelzpunkt konnte nicht beobachtet werden. Sie sinterte bei etwa 205° zusammen, nachdem schon vorher Bräunung und theilweise Zersetzung eingetreten war.

Bei der Analyse erwies sich die in Rede stehende Substanz als ein Oxydationsprodukt des Caryophyllins, wie folgende analytische Zahlen, deren jede aus dem Produkt erneuter Darstellung gewonnen worden ist, zeigen:

Theoria.									
$C_{20}H_{22}O_6$					$C_{20}H_{20}O_6$				
C_{20}	240	65.22	C_{20}	240	65.58				
H_{22}	32	8.69	H_{20}	30	8.19				
O_6	96	26.09	O_6	96	26.23				
368		100.00	366		100.00				
Versuch.									
I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
64.69	64.89	66.53	65.73	65.66	64.85	65.06	65.30	65.07	64.58
8.45	8.34	8.45	8.47	8.82	9.05	8.77	8.93	9.00	8.88
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mittel.									
65.18 C									
8.71 H									

Aus vorstehenden Analysen scheint hervorzugehen, dass die durch Einwirkung der Salpetersäure auf Caryophyllin entstandene Säure die Zusammensetzung $C_{20}H_{22}O_6$ besitzt, also einfach nach der Gleichung



entstanden ist. Bei der Schwierigkeit jedoch, die Substanz zu reinigen und den so wenig charakteristischen Eigenschaften wäre immerhin noch denkbar, dass die Zusammensetzung der Säure durch die Formel $C_{20}H_{30}O_6$ repräsentirt würde. Weitere Versuche, unter diesen beiden Formeln die wahre herauszufinden, sind noch auszuführen.

Von Salzen der in Rede stehenden Säure, welche mit dem Namen *Caryophyllinsäure* bezeichnet werden mag, sind folgende dargestellt und analysirt worden:

Caryophyllinsaures Natron. Caryophyllinsäure zersetzt kohlen-saures Natron bei gewöhnlicher Temperatur in der Weise, dass neben caryophyllinsaurem Natron Natriumbicarbonat entsteht. Beim Kochen dagegen wird Natriumcarbonat unter Entweichen der Kohlensäure von Caryophyllinsäure vollständig zerlegt. Die entstandene gelbe Lösung von caryophyllinsaurem Natron schäumt beim Schütteln wie Seifenlösung und besitzt einen bitteren Geschmack. Um das Salz von einem Ueberschusse von Natriumcarbonat zu befreien, wurde die Lösung im Wasserbade verdampft, der Rückstand mit Alkohol aufgenommen, filtrirt und abermals verdampft. Das zurückbleibende caryophyllin-saure Natron liess sich leicht zu einem nicht zusammenballenden, beweglichen Pulver zerreiben, welches bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

Theorie für $C_{10}H_{10}Na_2O_6$ 11.16 Na	Versuch.	
	I.	II.
	10.94 Na	11.27 Na

Caryophyllinsaures Silberoxyd. Dargestellt durch Fällung des Vorhergehenden mittelst Silbernitrat in wässriger Lösung bildet es ein amorphes gelbes Pulver, welches beim Trocknen braun wird. Das bei 110° getrocknete Salz gab folgende Zahlen:

	Theorie für $C_{20}H_{30}Ag_2O_6$		Versuch.			
	I.	II.	III.	IV.		
C_{20}	240	41.24	—	—	41.73	42.57
H_{30}	30	5.15	—	—	5.24	5.17
Ag_2	216	37.11	36.66	36.97	37.02	36.30
O_6	96	16.50	—	—	—	—
	582	100.00				

Caryophyllinsaurer Baryt. Durch Fällen des Natronsalzes mittelst Chlorbaryum wurde ein gelbliches Barytsalz erhalten, welches sich beim Erwärmen oder Reiben ausserordentlich electrisch zeigte, sodass es nach allen Seiten auseinander stob. Es war unlöslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. Die Analyse des bei 100° getrockneten Salzes führte zur Formel $C_{20}H_{30}BaO_6 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Bei 120—125° verlor es 5.00 H_2O und 4.72 H_2O , während die angeführte Formel 5.05 pCt. verlangt. Die Verbrennung lieferte die Zahlen

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C ₂₀	240	45.28	45.51 C	45.59 C
H ₂₃	33	6.28	6.76 H	6.53 H
O ₁₄	120	22.64	—	—
Ba	137	25.85	—	—
	530	100.00		

Ist es bei der Abweichung der beiderseitigen physikalischen Eigenschaften auch nicht wahrscheinlich, dass das Caryophyllin dem Campher in der Zusammensetzung nahe steht, so zeigt es, wie aus dem Gesagten hervorgent, doch darin einige Aehnlichkeit mit demselben, dass es durch Salpetersäure zu einer Säure oxydirt wird, welche freilich von den aus Campher entstehenden Säuren in Eigenschaften und Zusammensetzung sehr verschieden ist. Resultate weiterer Versuche mit Caryophyllin und Caryophyllinsäure hoffe ich später der Gesellschaft vorlegen zu können.

289. Julius Strakosch: Ueber Nitro- und Amidobenzylamide.

(Mittheilung aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CLXXV.)

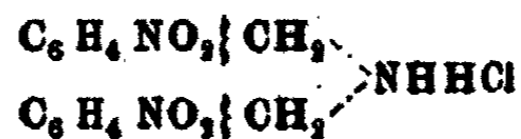
In einer früheren Arbeit „Ueber einige Derivate des Benzylamins“ habe ich die Hoffnung ausgesprochen, dass es mir gelingen werde, durch Reaction zwischen Nitrobenzylchlorid und Ammoniak und hierauf folgende Reduction der entstandenen Nitrobenzylamine Basen zu gewinnen, welche sich vom Toluol in der Weise ableiten, dass sie Ammoniakreste gleichzeitig im Benzolkern und in der Seitenkette enthalten. Wie ich im Folgenden zeigen werde, ist mir die Darstellung solcher Körper in der That gelungen.

Bevor ich jedoch auf den angedeuteten Gegenstand selbst komme, mögen noch einige Details über die Darstellung des zu den Versuchen erforderlichen Materials, des Nitrobenzylchlorids, Platz finden. Die vortheilhafteste Darstellungsmethode dieses Körpers ist folgende:

Zu rauchender Salpetersäure, welche auf -15° abgekühlt ist, setzt man tropfenweise Benzylchlorid, bis die Flüssigkeit eine dunkelbraune Farbe angenommen hat. Hierauf giesst man in kaltes Wasser, wäscht den ausgeschiedenen Brei wiederholt mit Wasser, presst die Flüssigkeit ab und krystallisirt das Nitrobenzylchlorid aus Alkohol um.

Versuche, welche gemacht wurden, Nitrobenzylchlorid durch alkoholisches Ammoniak in Nitrobenzylamin zu verwandeln, hatten nicht den gewünschten Erfolg. Erst bei 100° fand eine Reaction statt, es schied sich Chlorammonium aus, und die Flüssigkeit wurde braun. Die durch Alkali abgeschiedenen Basen waren harzartige

Körper, welche bei der Untersuchung keinen Erfolg erwarten liessen. Günstiger verlief die Reaction bei Anwendung wässrigen Ammoniaks. Als man Nitrobenzylchlorid mit Salmiakgeist bei 100° digerirte, war bereits nach zwei Stunden die Umsetzung vollständig. Die in der Röhre als brauner Brei ausgeschiedenen Basen wurden mit verdünnter Salzsäure gekocht, wodurch ein Theil gelöst wurde, während die grössere Menge ungelöst blieb. Aus der salzsauren Lösung schied sich ein Salz aus, welches, aus Wasser, dann aus Alkohol umkrystallisirt, bei der Analyse folgende auf das salzsaure Salz des sekundären Nitrobenzylamins



stimmende analytische Zahlen lieferte:

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C ₁₄	168	51.93	52.1	52.23
H ₁₄	14	4.32	4.54	4.69
N ₂	42	12.99	13.21	—
O ₄	64	19.79	—	—
Cl	35.5	10.97	10.72	—
	328.5	100.00		

Das salzsaure sekundäre Nitrobenzylamin krystallisirt in glänzenden gelblichen Säulen, ist in heissem Wasser, Alkohol und heisser Salzsäure schwer löslich, schmilzt bei 212° und giebt mit Platinchlorid ein in lichtgelben Nadelchen krystallisirendes Platindoppelsalz, welches in heissem Wasser und Alkohol fast gar nicht löslich ist. Die Platinbestimmung lieferte auf die Formel (C₁₄H₁₃N₂O₄HCl)₂PtCl₄ stimmende Zahlen

	Theorie.	Versuch.
Pt	19.98	19.78

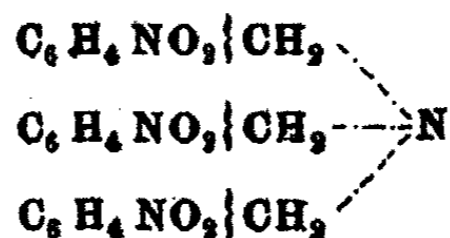
Aus der Lösung des salzsauren Salzes fällt auf Zusatz von Natron die Base in Form einer gelblichen, körnig krystallinischen Masse, die aus Alkohol mehrere Male umkrystallisirt wurde. Die Reinheit der Base erhellt aus folgenden analytischen Zahlen:

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C ₁₄	168	58.53	58.86	58.36
H ₁₃	13	4.53	4.82	4.79
N ₂	42	14.63	14.91	—
O ₄	64	22.31	—	—
	287	100.00		

Sekundäres Nitrobenzylamin zeichnet sich durch ausserordentliches Krystallisationsvermögen aus. Es bildet grosse gelblich glänzende

Blätter, welche in heissem Alkohol löslich, in Aether und Wasser unlöslich sind. Bei 93° schmilzt es zu einer braunen Flüssigkeit, welche bei 80° wieder erstarrt. Die Base geht mit Wasserdämpfen nicht über, aber für sich erhitzt, scheint sie unersetzt zu destilliren.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand des Produkts der Einwirkung von Ammoniak auf Nitrobenzylchlorid wurde aus Nitrobenzol und dann aus Essigsäure umkrystallisirt und analysirt. Die daraus gewonnenen Zahlen stimmen auf ein tertiäres Nitrobenzylamin



	Theorie.		Versuch.	
			L.	II.
C ₂₁	252	59.72	59.47	59.61
H ₁₈	18	4.26	4.48	4.52
N ₄	56	13.27	13.42	—
O ₆	96	22.75	—	—
	422	100.00		

Tertiäres Nitrobenzylamin krystallisirt in weissen glänzenden Nadeln, welche in heissem Alkohol sehr wenig, in Wasser und Aether nicht löslich sind. Nitrobenzol und Essigsäure wirken in der Hitze lösend. Es schmilzt bei 163° unter Entwicklung eines angenehmen Geruchs.

Es zeigt gar keine basischen Eigenschaften mehr, was bei der Anwesenheit der drei Nitrogruppen voranzusehen war. Das tertiäre Nitrobenzylamin entsteht nicht nur beim Einschliessen von Nitrobenzylchlorid mit Ammoniak, sondern auch beim mehrstündigen Digeriren von sekundärem Nitrobenzylamin mit einer alkoholischen Nitrobenzylchloridlösung bei 100° im geschlossenen Rohr. Nach etwa vier Stunden ist die Bildung des tertiären Nitrobenzylamins vollendet, und letzteres krystallisirt in der Röhre aus. Waschen mit heissem Alkohol genügt, um es ganz rein zu erhalten.

Da sich beim Behandeln von Benzylchlorid mit Ammoniak alle drei Amine bilden, so war man zu der Annahme berechtigt, dass auch das primäre Nitrobenzylamin neben den andern beiden Basen aufzufinden sein werde. Trotzdem war es nicht möglich, selbst unter den verschiedenartigsten modificirten Bedingungen primäres Nitrobenzylamin zu erhalten. Auch ein Versuch, sekundäres Nitrobenzylamin mit gasförmiger Salzsäure in Nitrobenzylamin und Nitrobenzylchlorid zu spalten, misslang, da die hohe Temperatur, bei der erst die Zersetzung vor sich geht, Verkohlung der Substanz bewirkt. Durch Einschliessen

von Nitrobenzylchlorid mit alkoholischem Ammoniak erhält man rothgefärbte Basen, bei denen die Nitrogruppe bereits angegriffen zu sein scheint.

Eine weitere Beobachtung verdient noch Erwähnung, welche ich bei der Behandlung von Nitrobenzylchlorid mit Ammoniak gemacht habe. Löst man nämlich das gebildete Rohprodukt in heisser Salzsäure und lässt das früher beschriebene sekundäre Nitrobenzylamin auskrystallisiren, so findet man in der Mutterlauge noch ein salzsaures Salz gelöst. Auf Zusatz von Natron fällt daraus eine Base in gelben Flocken, die sich in warmer Salzsäure wieder lösen. Aus dieser Lösung scheidet sich nach längerer Zeit ein Hydrochlorat in weissen Warzen aus, welches nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol und Wasser analysirt wurde.

Die Zahlen stimmen auf salzsaures secundäres Nitrobenzylamin.

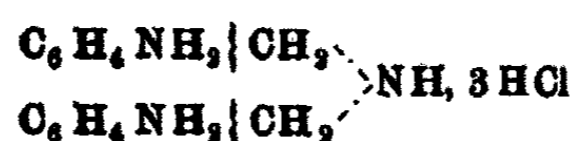
	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
C	51.93	52.10	51.73
H	4.32	4.56	4.61
Cl	10.97	10.82	—

Dieses salzsaure Salz erscheint, wie bereits erwähnt, in matten warzenförmigen Krystallaggregaten, die in heissem Wasser, Alkohol und heisser Salzsäure ziemlich leicht löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 173°. Auf Zusatz von Platinchlorid zu der Lösung fällt nach längerer Zeit ein orangegelbes mikrokrySTALLINISCHES Platindoppelsalz. — Die Base selbst fällt durch Natron aus dem salzsauren Salz in Form von gelben amorphen Flocken, die sich aus Alkohol in gelben Warzen abscheiden und von Wasser nicht gelöst werden. Ihr Schmelzpunkt ist nicht scharf definiert, liegt aber höher wie 100°

Die beschriebene Substanz bildet sich bei der Reaction in ziemlich geringen Mengen, so dass bis jetzt eine Analyse der freien Base nicht ausgeführt werden konnte. Wie aus den Eigenschaften hervorgeht, ist diese Base mit dem in grösseren Mengen entstandenen secundären Nitrobenzylamin nicht identisch, sondern isomer. — Um Aufschluss darüber zu erhalten, ob die in geringer Menge sich bildende Base vielleicht einer Verunreinigung des Nitrobenzylchlorids ihre Entstehung verdanke, wurde letzteres aus Alkohol fractionirt krystallisirt und von jeder Fraction der Schmelzpunkt genommen. Derselbe war unverändert 72°. Dass dieses bei 72° schmelzende Nitrobenzylchlorid kein Gemenge von Isomeren ist, geht aus den Versuchen von Grimaux hervor, welcher bei der Oxydation desselben reine Nitrodracylsäure erhielt. Auch das beim Nitriren des Benzylchlorids sich abscheidende Oel ist keine dem Nitrobenzylchlorid isomere Substanz, besteht vielmehr, wie ich mich überzeugte, aus Benzylchlorid, welches nur geringe

Mengen eines Nitrokörpers gelöst enthält. Schliesslich wurden die einzelnen durch Krystallisiren erhaltenen Fractionen mit Ammoniak eingeschlossen und aus jeder derselben jenes Isomere in geringer Menge erhalten. Um die in Rede stehende Base noch näher zu untersuchen, bedarf man grosser Mengen Rohmaterials, welche ich mir zu verschaffen gedenke.

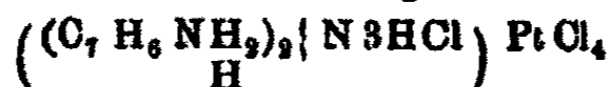
Secundäres Amidobenzylamin. Der Versuch, secundäres Nitrobenzylamin mit Schwefelammonium zu reduciren, misslang. Dagegen vollzieht sich die Reduction mit Leichtigkeit, wenn die salzsaure Lösung der nitrirten Base mit Zinn behandelt wird. Aus dem entstehenden nadelförmig anschliessenden Zinndoppelsalze ist es leicht durch wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoff das salzsaure secundäre Amidobenzylamin oder nach dem Uebersättigen mit Natronlauge durch Ausschütteln mit Aether die freie Base zu gewinnen. Das salzsaure Salz gab nach dem Umkrystallisiren aus heisser Salzsäure folgende auf die Formel



stimmende analytische Data:

	Theorie.		Versuch.	
	I.	II.	I.	II.
C ₁₄	168	49.92	49.72	49.81
H ₂₀	20	5.94	6.21	6.30
N ₃	42	12.47	—	—
Cl ₃	109.5	31.67	31.41	—

Das salzsaure Salz bildet weisse, glänzende Blättchen, die in Wasser leicht, in Salzsäure schwerer, in Alkohol und Aether nicht löslich sind. Das entsprechende Platindoppelsalz krystallisirt in grossen spiessartigen rothgelben Nadeln, die von heissem Wasser leicht, von Salzsäure schwerer, von Alkohol nicht gelöst werden. Der Formel



entspricht der gefundene Plattingehalt.

	Theorie.	Versuch.
Platin	29.16	28.82

Secundäres Amidobenzylamin fällt durch Natron aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes in atlasglänzenden Nadeln oder Blättern, die sowohl von Wasser als Alkohol und Aether in der Wärme gelöst werden und bei 106° schmelzen. Wird dagegen das salzsaure Salz direct mit Natron behandelt, so scheidet sich die Base in Form eines dicken braunen Oels ab, das erst nach längerer Zeit erstarrt. Die Base für sich erhitzt destillirt unzersetzt, geht aber mit

Wasserdämpfen nicht über. Sie färbt sich an der Luft leicht braun. Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

	Theorie.	Versuch.
C	74.00	73.79
H	7.48	7.72

Das schwefelsaure und salpetersaure Salz krystallisirt in atlasglänzenden leicht löslichen Nadeln.

Tertiäres Amidobenzylamin. Durch Reduction von tertiärem Nitrobenzylamin bildete sich nur in wenigen Fällen die tertiäre amidirte Base. Die längere Einwirkung der Reduktionsmittel, namentlich von Zinn und Salzsäure, bewirkt Spaltung in secundäres Amidobenzylamin und Toluidin. Die Reaction verläuft hier wohl in zwei Phasen. Es tritt zuerst Reduction der Nitrogruppen ein, dann erstreckt sich die Wirkung der Salzsäure weiter und bewirkt Sprengung des Moleküls; die dadurch frei gewordenen Valenzen werden durch Wasserstoff gesättigt. Eine ähnliche jedoch einfachere Spaltung erleidet ja Tribenzylamin beim Ueberleiten von gasförmiger Salzsäure in der Wärme, unter Bildung von Dibenzylamin und Chlorbenzyl.

Löst man Zinn und Salzsäure auf tertiäres Nitrobenzylamin nur so lange einwirken, bis Lösung eingetreten ist, und fällt dann sogleich das Zinn mit Schwefelwasserstoff, so erhält man ein leicht lösliches salzsaures Salz, welches auf Zusatz von Natronlauge eine weisse, krystallinische Base liefert, die, aus Alkohol umkrystallisirt, bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	Theorie.	Versuch.
C ₂₁	252	75.91
H ₂₄	24	7.22
N ₄	56	16.87
	332	100.00



welche der Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2\text{CH}_2\text{N}$ entsprechen.



Tertiäres Amidobenzylamin krystallisirt in demantglänzenden Oktaedern, die in heissem Alkohol und Aether gut, in Wasser nicht löslich sind, bei 136° schmelzen, mit Wasserdämpfen nicht übergehen, für sich erhitzt dagegen unzersetzt zu destilliren scheinen.

Das salzsaure Salz besteht aus gelben Krystallnadeln, die in Wasser, Salzsäure, Alkohol so löslich sind, dass es nicht im Zustande vollkommener Reinheit erhalten werden konnte. Eine Chlorbestimmung musste aus diesem Grunde unterbleiben. Das entsprechende Platindoppelsalz ist ein amorpher gelber Körper.

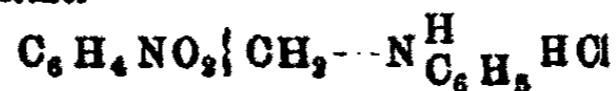
Dauert die Einwirkung von Zinn und Salzsäure etwa eine Stunde,

so ist die Spaltung in Toluidin und secundäres Amidobenzylamin vollendet. Man fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff und zieht mit heisser Salzsäure aus. Aus der Lösung krystallisirt salzsaures secundäres Amidobenzylamin rasch aus, während salzsaures Toluidin in der Mutterlauge bleibt. Das secundäre Amidobenzylamin wurde durch Kohlenwasserstoffbestimmung und Schmelzpunkt mit der aus secundärem Nitrobenzylamin erhaltenen Base identificirt. Das Toluidin wurde mit Wasserdämpfen überdestillirt und durch den Schmelzpunkt 45° und die Darstellung des Platinsalzes mit Paratoluidin identisch gefunden.

Die Spaltung des tertiären Nitrobenzylamins mit Zinn und Salzsäure gab mir noch Veranlassung, secundäres Amidobenzylamin längere Zeit auf dieselbe Weise zu behandeln, aber in keinem der angestellten Versuche ergab sich eine analoge Spaltung in Toluidin und primäres Amidobenzylamin.

Da ich weder durch Behandlung von Nitrobenzylchlorid mit Ammoniak und Schwefelammonium, noch durch Nitriren des Acetobenzylamids im Stande war, primäres Nitro- respective Amidobenzylamin zu gewinnen, so nahm ich von der Verfolgung dieses Zieles vorläufig Abstand, machte aber den Versuch, durch Einwirkung von Nitrobenzylchlorid auf Anilin ein Nitrobenzylamin darzustellen, in welchem ein Wasserstoff des Ammoniakrestes durch Phenyl vertreten ist, einer Base also, welche einem Nitrobenzylamin sehr nahe steht.

Nitrobenzylphenylamin. Nitrobenzylchlorid mit einem Ueberschuss von Anilin übergossen, löst sich unter Wärmebindung. Erhitzt man die Lösung einige Minuten in einem Kolben zum Sieden und lässt erkalten, so lässt sich die stattgefundenene Reaction daran erkennen, dass das Produkt eine ziemlich dicke Consistenz angenommen hat. Man behandelt das Einwirkungsprodukt mit heisser Salzsäure, worauf die ganze Masse zu einem grauen Krystallbrei ansteht. Dieser wird mit einem grossen Ueberschuss verdünnter Salzsäure erwärmt, wobei salzsaures Anilin in Lösung geht, während das salzsaure Salz der neugebildeten Base ungelöst zurückbleibt. Längeres Waschen mit Salzsäure nimmt die letzten Spuren Anilin hinweg, während jenes salzsaure Salz aus heisser Salzsäure umkrystallisirt und unter der Luftpumpe getrocknet wird. Die erhaltenen analytischen Zahlen entsprechen der Formel



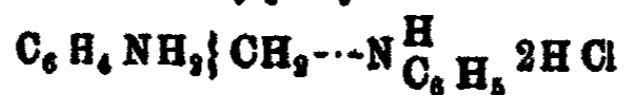
	Theorie.		Versuch.
C ₁₃	156	58.98	58.72
H ₁₃	13	4.91	5.15
N ₂	28	10.59	10.83
O ₂	32	12.10	—
Cl	35.5	13.42	13.61
	961.5	100.00	

Salzsaures Nitrobenzylphenylamin stellt weisse, glänzende Blättchen dar, welche in heissem absolutem Alkohol und heisser Salzsäure löslich sind, aber von Wasser sofort zersetzt werden unter Bildung von Salzsäure und freier Base. Wärme bewirkt dieselbe Spaltung, was den schwachen basischen Charakter andeutet. Das Platindoppelsalz bildet braune, glänzende Blättchen, die in Wasser und Salzsäure löslich sind. Freies Nitrobenzylphenylamin erhält man am leichtesten durch Zersetzen des salzsauren Salzes mit Natron als gelbe körnige Masse. Die reine Base krystallisirt in glänzenden spiessartigen Nadeln von goldgelber Farbe, ist in heissem Alkohol, Aether und Benzol löslich, in Wasser unlöslich. Sie schmilzt bei 68° zu einer gelben Flüssigkeit, welche beim Erkalten sofort krystallinisch erstarrt und sublimirt nicht.

Amidobenzylphenylamin. Bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Nitrobenzylphenylamin findet tiefer greifende Zersetzung statt. Ein Geruch nach Anilin oder Toluidin ist deutlich wahrnehmbar, was auf eine Spaltung der Base hindeutet. Schwefelammonium mit Nitrobenzylphenylamin einige Zeit in geschlossenen Röhren bei 100° digerirt führt nur dann zu günstigen Resultaten, wenn die Einwirkung auf kurze Zeit beschränkt bleibt. Auch hier findet, sobald die Digestion nicht rechtzeitig beendet wird, Zersetzung statt. Der Röhreninhalt wird vom Schwefelammonium durch Destillation befreit, der Rückstand in ziemlich concentrirter Salzsäure aufgenommen und mehrmals aus letzterem Lösungsmittel umkrystallisirt. Das Produkt gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Theorie.		Versuch.
C ₁₃	156	57.56	57.23
H ₁₆	16	5.90	6.22
N ₂	28	10.34	—
Cl ₂	71	26.20	25.90
	271	100.00	

Das salzsaure Amidobenzylphenylamin



krystallisirt in glänzenden Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht, in Salzsäure schwerer löslich sind. Das zugehörige Platinsalz ist amorph und von dunkelgelber Farbe.

Auf Zusatz von Natron zum salzsauren Salz fällt die Base in seideglänzenden Schuppen nieder, welche sich an der Luft roth färben. Aether, Alkohol und Benzol lösen sie leicht, Wasser wird am besten zum Umkrystallisiren verwendet. Der Schmelzpunkt der Base ist 88°; von Wasserdämpfen wird sie nicht übergetrieben. Der Siedepunkt konnte wegen Mangels an Substanz nicht bestimmt werden.

290. G. A. Barbaglia: Ueber eine polymere Modification des Isobutylaldehyds.

(Mittheilung aus dem Berl. Univ.-Laboratorium No. CLXXVI.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Als ich kürzlich (diese Berichte V, S. 1052) über die Polymerisation des Isobutylaldehyds berichtete, erwähnte ich, dass, als in diese durch Natriumbisulfat gereinigte Flüssigkeit unter starker Abkühlung ein langsamer Chlorstrom eingeleitet wurde, nach einigen Minuten eine weisse krystallinische Masse sich bildete, welche von der Flüssigkeit getrennt und aus Alkohol umkrystallisirt feine seideglänzende, nicht in Wasser, sehr leicht in Alkohol und in Aether lösliche und bei 59—60° C. schmelzende Nadeln bildet. Die Elementar-Analyse und die Dampfdichtebestimmung dieser Flüssigkeit geben Zahlen, welche zu der Formel $3(C_4H_8O) = C_{12}H_{24}O_3$ führten.

Neuerdings habe ich diese Versuche wiederholt, indem ich jedoch Brom, Jod und Cyan statt Chlor auf den Isobutylaldehyd einwirken liess. Nur der erste und der zweite Körper haben mir Resultate gegeben, die ganz genau denjenigen, welche ich früher durch Chlor bekommen habe, entsprechen.

Um diese Resultate zu erhalten, kann man in beiden Versuchen eine kleine Menge Jod und Brom zu der kalten Flüssigkeit hinzusetzen, aber diese Methode ist schwer und langwierig. Am besten ist es das Brom in Dampfform mit Luft gemischt als Strom einzuleiten¹⁾.

Beide, sowohl durch Brom als durch Jod polymerisirte Isobutylaldehyde schmelzen genau bei derselben Temperatur (60° C.), sind beständig, so dass sie im zugeschmolzenen Rohre bei 200°, während 15 Stunden erhitzt, sich nicht spalten und in Berührung mit getrocknetem Chlor, Jod und Brom nicht angegriffen werden. Sie reduciren Silbersalz langsam, ohne einen Silber Spiegel zu erzeugen. Ausserdem haben sie ganz genau alle die verschiedenen Eigenschaften, die schon bei dem durch Chlor polymerisirten Aldehyd beschrieben sind.

Nur der durch Brom polymerisirte Aldehyd ward analysirt.

Die Elementar-Analysen gaben die Zahlen:

	Gefunden.	Theorie.
Kohlenstoff	66.13	66.666
Wasserstoff	11.55	11.111
Sauerstoff	—	22.223
		<hr/> 100.000

¹⁾ Bei diesen Versuchen habe ich ein Aldehyd, worin etwa 85 pCt. Aceton sich befanden, gebraucht. Dampfdichtebestimmung $\left\{ \begin{array}{l} 88.49 \\ 88.81 \end{array} \right.$

Drei Dampfdichtbestimmungen in Terpentinöl ausgeführt gaben die Zahlen:

		Theorie.
1)	105.00	—
2)	104.50	108
3)	104.36	—

Der Körper stellt also höchst wahrscheinlich eine trimolekulare Modification des Isobutylaldehyds dar.

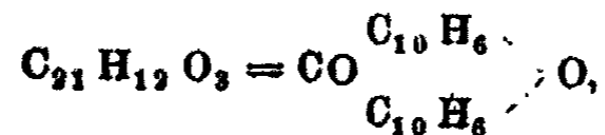
291. Julijan Grabowski. Ueber die Einwirkung von Pyromellithsäure auf α -Naphtol

(Eingegangen am 1. August.)

In den beiden früheren Mittheilungen¹⁾ über die Einwirkung von mehrbasischen Säuren auf α -Naphtol habe ich gezeigt, dass dabei keine rein ätherartigen Verbindungen, aber zwei neue Klassen von Körpern entstehen, nämlich solche, in denen der phenolartige Charakter des Naphtols unverändert geblieben ist, und andererseits indifferenten Substanzen, welche man als Anhydride der ersten betrachten kann.

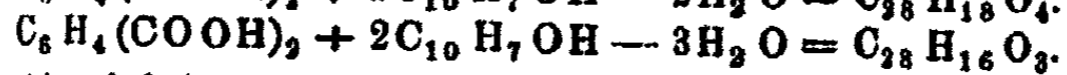
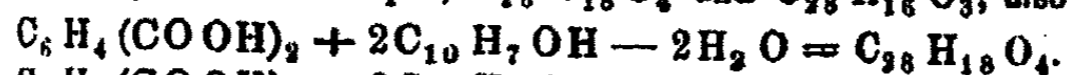
Alle diese Verbindungen bilden sich durch Wasserabspaltung auf die Weise, dass die OH-Gruppe von der Säure mit einem Atom Wasserstoff des Naphtalkerns sich verbindet und die beiden übrigen bleibenden Gruppen unter Bildung einer ketonartigen Verbindung zusammentreten.

Kohlensäure mit α -Naphtol giebt eine Verbindung, deren Formel



also $CO(OH)_2 + 2C_{10}H_7OH - 3H_2O = C_{21}H_{12}O_3$ ist.

Phtalsäure giebt zwei Körper, $C_{28}H_{18}O_4$ und $C_{28}H_{16}O_3$, also

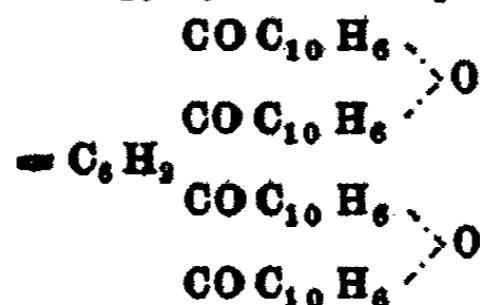


Aber bei der Pyromellithsäure konnte ich nicht gleich eine Verbindung erhalten, die sich der Analogie nach als tetra-ketonartiger Körper zeigen konnte. Die Schwierigkeit lag darin, dass Pyromellithsäure kassert stark auf Naphtol einwirkt, und eine Menge von Verbindungen eingeht, deren Bildung von der Temperatur und von den Gewichtsverhältnissen der beiden Substanzen sehr abhängig ist. Es kann hier nämlich Wasserabspaltung stattfinden, entweder zwischen dem OH des Carboxyls und einem H des Naphtolkerns (oxy-keton-

¹⁾ Diese Berichte IV, 661 und 726.

artige Verbindung) oder zwischen dem OH des Naphtols und dem H des Carboxyls (ätherartige Verbindung) oder beide Fälle können zusammen vorkommen (oxy-ketonartige Anhydridverbindung). Diese Complication wird noch vergrößert dadurch, dass, wenn mehrere Naphtolgruppen in einer Verbindung vorkommen, noch zwischen je zwei Naphtolen Wasserabspaltung stattfinden kann, und durch Stellungsveränderungen kommen wir am Ende zu einer so grossen Masse von höchst ähnlichen Substanzen, dass ihre Trennung sehr schwer wird, und es über die richtige Constitution von allen kaum möglich ist, etwas Bestimmtes zu sagen, weshalb ich gegenwärtig mich begnügen muss, nur die Existenz von einigen zu constatiren.

Am wichtigsten schien es mir, die Verbindung $C_{50}H_{26}O_6$, also $C_6H_2(COOH)_4 + 4C_{10}H_7OH - 6H_2O = C_{50}H_{26}O_6$



nachzuweisen. Da über ihre Constitution wegen der strengen Analogie mit den Verbindungen der Phtalsäure und der Kohlensäure kein Zweifel bleiben kann. — Diese Verbindung, die als Pyromellitheitetra- α -naphtolanhydrid zu bezeichnen ist (No. 5), bekommt man auf folgende Weise: Man erhitzt im Oelbade in einem Kolben 1 Mol. Pyromellithsäure mit 4 Mol. Naphtol bis zu einer Temperatur über 300° , so lange noch Wasserdämpfe abgehen. Die erhaltene pechartige schwarze Masse wird pulverisirt, mit Aceton ausgekocht und abfiltrirt. Nach dem Auswaschen mit Aceton bleibt auf dem Filter ein braungelber Niederschlag, der durch fractionirte Krystallisation aus heissem Phenol gereinigt, mit Aceton und Alcohol ausgewaschen der Zusammensetzung $C_{50}H_{26}O_6 + C_6H_5OH$ entspricht, während aus den Mutterlaugen die Verbindungen 4α und 4β , (siehe unten) krystallisiren, die erste in sehr feinen dünnen Blättchen, die zweite in sehr feinen kleinen Nadeln. — Pyromellitheitetra- α -naphtolanhydrid als kleine glänzende mikroskopische Krystalle (Wetzsteinform), von der Zusammensetzung $C_{50}H_{26}O_6 + C_6H_5OH$ erhalten, verliert sein Phenol (das durch Bildung des Phtaleins nachgewiesen wurde) beim Erhitzen auf 260° ,

	Berechnet.	Gefunden.
Verlust	11.9 pCt.	11.4 pCt.

und zeigt dann die Zusammensetzung $C_{50}H_{26}O_6$.

	C.	H.
Berechnet	83.10	3.60
Gefunden	83.01	3.68.

Der Körper ist in Wasser, Aether, Benzol und Aceton unlöslich, schmilzt sehr hoch über 360° und zersetzt sich gleichzeitig dabei.

α - und β -Pyromellitheitetra- α -naphtholhemianhydrid (4 α und 4 β).

Diese beiden Verbindungen, wie oben angeführt, bilden sich gleichzeitig mit (No. 5) und ausserdem bei der Darstellung von verschiedenen anderen Verbindungen von Pyromellithsäure mit Naphtol. Sie unterscheiden sich von einander durch ihre Krystallform, schmelzen beide über 360°, sind beide löslich in Phenol, unlöslich im Wasser, Alcohol, Aether, Aceton und Benzol.

Die (α 4) Verbindung krystallisiert aus Phenol, besitzt bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $2C_{10}H_7O_7 + C_6H_5OH$, dann bei 260° getrocknet verliert sie ihr Phenol,

	Berechnet.	Gefunden.
Verlust	5.97	6.10 pCt.

das hier, ähnlich wie beim Pyromellitheitetra- α -naphtholanhydrid (No. 5), nur Krystallisationsphenol zu sein scheint, und besitzt die Zusammensetzung $C_{50}H_{28}O_7$.

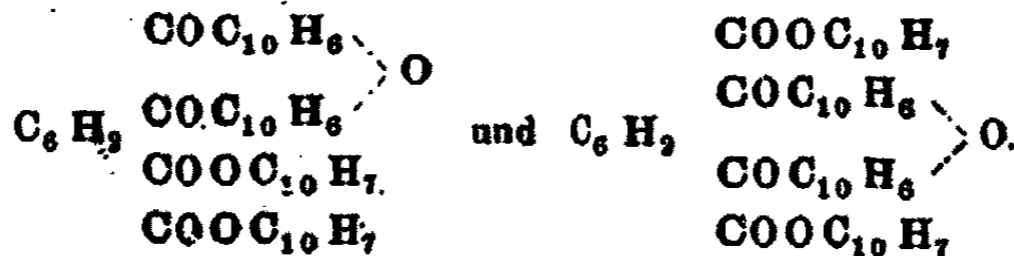
	Berechnet.	Gefunden.
C	81.08	81.40 80.92
H	3.78	3.80 3.90

Die (β 4) Verbindung, getrocknet bei 260°, zeigt die Zusammensetzung $C_{50}H_{28}O_7$ (berechnet C = 81.08, H = 3.78; gefunden C = 81.40, H = 3.87).

Die beiden (α 4) und (β 4) Verbindungen sollten sich also nach der Gleichung:



bilden. Was aber ihre Constitution anbetrifft, so ist es mir schwer, etwas Bestimmtes darüber zu sagen, da ich zu kleine Quantitäten besass, um quantitative Untersuchungen vorzunehmen, jedenfalls scheinen sie keine Hydroxylgruppe zu enthalten, da sie in Chloracetyl und Chlorbenzoyl unlöslich sind, und werden daher nur isomer sein mit den gemischten Verbindungen von pyromellithsaurem Naphtoläther und Pyromellitheimnaphthol, z. B.:



γ -Pyromellitheitetra- α -naphtholhemianhydrid (4 γ).

Die Verbindung bildet sich zugleich mit dem Pyromellitheitetra- α -naphtholanhydrid (5) bei dem Erhitzen von Pyromellithsäure mit

α -Naphthol bis 300°, aber auch bei niedriger Temperatur bei der Darstellung von verschiedenen anderen Verbindungen von Pyromellithsäure mit α -Naphthol. Nach dem Behandeln des rohen Produktes mit Aceton bleibt sie aber in Lösung und krystallisiert aus derselben nach dem Abdestillieren vom Aceton. Durch Krystallisation aus Aceton gereinigt und mit Methylalcohol ausgewaschen bildet sie bräunliche, körnige, mikroskopische Krystalle, die bei 150° getrocknet die Zusammensetzung $C_{30}H_{22}O_7$ besitzen:

	C.	H.
Berechnet	81.08	3.78
Gefunden	81.19	3.69.

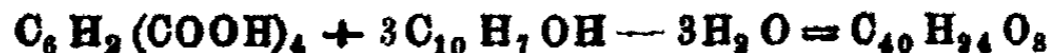
Diese Verbindung schmilzt bei 265° und scheint dabei noch Wasser zu verlieren, löst sich in Chloracetyl und Chlorbenzoyl unter Salzsäureentwicklung, scheint also noch die Hydroxylgruppe zu enthalten.

Tri- α -naphtholpyromellithensäure (No. 2).

Diese Verbindung entsteht durch Zusammenschmelzen von 1 Mol. Pyromellithsäure mit 3 Mol. α -Naphthol bei 250°, so lange noch Wasser abgeht. Dann wird das überschüssige Naphthol mit Wasserdämpfen abdestilliert und die übrig bleibende braunschwarze Masse in verdünnter Kalilauge aufgelöst, abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure versetzt, der Niederschlag in Aether aufgenommen, dann wieder mit Kali behandelt und diese Operation so lange wiederholt, bis bei dem Extrahieren mit Aether keine braunschwarzen Flocken übrig bleiben. Zuletzt wird mit Salzsäure aus alkalischer Lösung gefällt, mit Wasser ausgewaschen und bei 120° getrocknet, der Körper stellt dann ein ziegelbraunes Pulver dar, das bei 245° schmilzt, bei 280–300° wieder erstarrt, sich sehr leicht in Alkalien (mit tiefgrüner Farbe), Methylalcohol, Alcohol, Aether und Aceton löst und die Zusammensetzung $C_{40}H_{24}O_8$ besitzt.

	Berechnet.	Gefunden.
C	75.95	75.81
H	3.80	3.90.

Dieser Körper soll also sich nach der Gleichung



bilden. Mit Wasser kann er einige Zeit ohne Zersetzung gekocht werden, in Chlorbenzoyl löst er sich leicht unter Salzsäureentwicklung und scheint also Hydroxylgruppen zu enthalten.

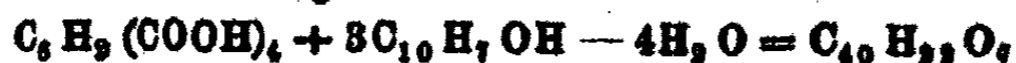
Tri- α -naphtholhemianhydridpyromellittheinsäure (No. 3).

Diese Verbindung, sowie die vorige, entsteht beim Schmelzen von 1 Mol. Pyromellithsäure, mit 3 Mol. α -Naphthol aber bei 280–300°. Durch fractionirte Fällung aus Kalilauge gereinigt, dann mit Methyl-

alcohol ausgewaschen und aus Methylalcohol umkrystallisirt bildet sie ein gelblich-siegelbraunes Pulver, das bei 150° getrocknet die Zusammensetzung $C_{40}H_{22}O_7$ besitzt,

	Berechnet.	Gefunden.
C	78.17	78.89
H	8.59	8.83.

also nach der Gleichung

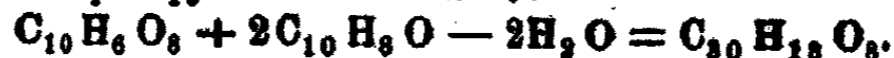


entstehen soll. Dieser Körper (No. 3) löst sich ziemlich schwer in kaltem Methylalcohol, Aethylalcohol und Aether, aber leicht in warmem Methylalcohol und setzt sich daraus nach einiger Zeit beim freiwilligen Verdunsten in kleinen körnigen Krystallen ab. In Kalilauge löst er sich mit prächtig blauer Farbe.

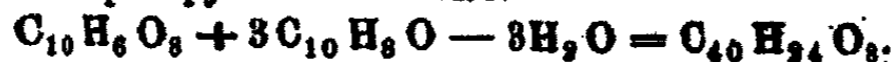
Da ich die Pyromellitheine mit 2, 3 und 4 Naphtolen dargestellt habe, so habe ich auch gesucht, Pyromellitheine mit einem Naphtole darzustellen, ich kann aber erst später darüber berichten.

Zum Schluss für die leichtere Uebersicht möchte ich noch die Verbindungen von Pyromellithsäure, Phtalsäure und Kohlensäure mit α -Naphtol, die ich bis jetzt konstatiren konnte, zusammenstellen.

No. 1. Di- α -naphtolpyromellithsäure¹⁾:



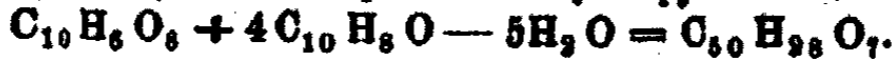
No. 2. Tri- α -naphtolpyromellithsäure:



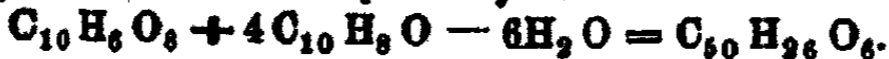
No. 3. Tri- α -naphtolhemianhydridpyromellithsäure:



No. 4. α -, β - und γ -Tetra- α -naphtolhemianhydridpyromellithsäure:



No. 5. Pyromellithintetra- α -naphtolanhydrid:



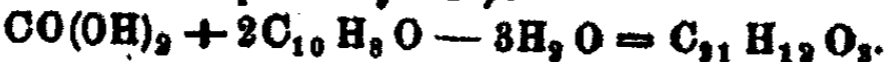
No. 6. Phtaleindi- α -naphtol¹⁾:



No. 7. Phtaleindi- α -naphtolanhydrid²⁾:



No. 8. Carbonsindi- α -naphtolanhydrid²⁾:



Strassburg, 22. Juli 1873.

¹⁾ Diese Berichte IV, 661.

²⁾ Diese Berichte IV, 725.

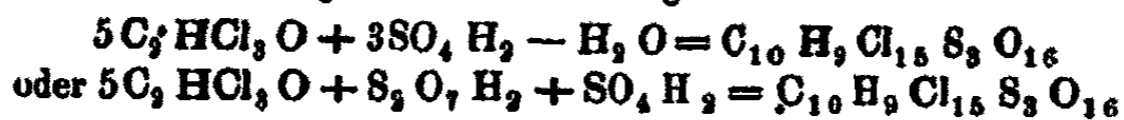
292. Julijan Grabowski: Ueber die Verbindungen von Chloral mit Schwefelsäure.

(Eingegangen am 1. August.)

In meiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand¹⁾ habe ich eine Verbindung von Schwefelsäure mit Chloral von der Zusammensetzung $C_8 H_6 Cl_{12} S_2 O_{11}$ beschrieben. Bei weiterem Studium dieser Reaction hat sich erwiesen, dass, wenn man die rohe Masse mit kaltem Wasser auswäscht, bis das Filtrat sehr schwach auf Schwefelsäure zu reagiren anfängt, und man den Körper durch Krystallisation aus Aether reinigt, man dieselbe Verbindung erhält, wie durch die Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Chloral. Sie entspricht der Formel $C_{10} H_9 Cl_{15} S_3 O_{16}$.

Berechnet.			Gefunden.			
			I.	II.	III.	IV.
C_{10}	120	11.8 pCt.	11.8	—	—	—
H_9	9	0.9	1.1	—	—	—
Cl_{15}	531	52.5	53.3	53.3	53.3	53.3
S_3	96	9.5	9.3	9.3	9.6	9.2
O_{16}	256	25.3				

und entsteht also gemäss der Gleichung:



Diese Verbindung ist von allen Verbindungen von Schwefelsäure mit Chloral die beständigste. Vorsichtig mit Alkohol erwärmt, löst sie sich darin und krystallisirt beim Erkalten unverändert, rasch erhitzt zersetzt sie sich dagegen in Schwefelsäure und Chloralalkoholat. Für sich erhitzt, schmilzt sie bei 70° und zersetzt sich gleichzeitig. Beim weiteren Erhitzen auf $90-100^\circ$ destillirt Chloral ab und im Rückstande bleibt Schwefelsäure und Chloralid (Schmelzp. 174° , Erstarrungspunkt $105-100^\circ$; Cl berechnet 65.88; gefunden 66.22) zurück. Länger aufbewahrt im Exsiccator zersetzt sich die Verbindung, ohne ihre Form zu verändern, in Schwefelsäure und unlösliches Chloral. (Cl berechnet 72.15; gefunden 71.25.) Bei freiem Luftzutritt zieht sie Wasser an, und es entsteht eine weiche Masse, welche, mit Aether behandelt, die ursprüngliche Verbindung (No. 2) wieder liefert. Mit Chloracetyl dagegen möglichst kalt behandelt giebt diese Masse eine neue Verbindung von der Zusammensetzung $C_8 H_{12} Cl_{12} S_2 O_{17}$ (No. 3), die aus Chloracetyl auskrystallisirt, auf einer Thonplatte im Vacuum über Schwefelsäure und Kali getrocknet sehr schöne kleine Nadeln bildet, die bei 92° schmelzen.

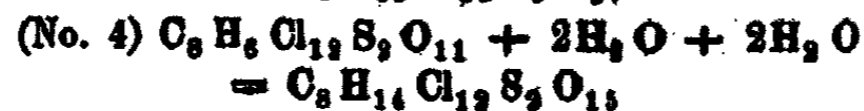
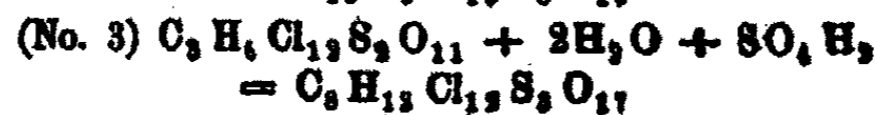
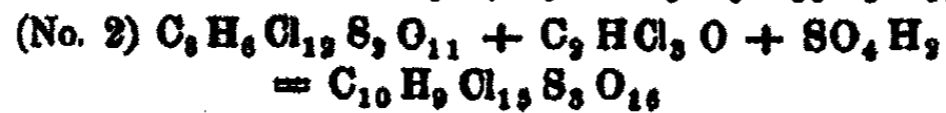
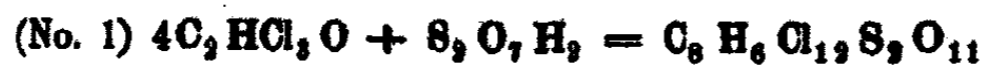
¹⁾ Diese Berichte VI, 225.

	Berechnet.		Gefunden.
C ₈	96	10.66 pCt.	10.63 pCt.
H ₁₉	19	1.33	1.56
Cl ₁₉	425	47.16	47.08
S ₈	96	10.66	10.80
O ₁₇	272	30.19	—

Um näher zu untersuchen, was für eine Verbindung eigentlich zuerst bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Chloral sich bildet, da das Wasser eine Zersetzung zu bewirken schien, habe ich 1 Thl. Chloral mit 4—6 Thl. rauchender Schwefelsäure behandelt, dann ohne mit Wasser zu mischen, auf einer Thonplatte die Schwefelsäure abfließen lassen. Unterdessen zog die Schwefelsäure langsam Wasser von der Luft an, und es wurde eine Verbindung erhalten, die nach dem Trocknen in Vacuum während 48 Stunden auf einer neuen Thonplatte der Zusammensetzung C₈H₁₄Cl₁₉S₈O₁₁ (No. 4) = C₈H₈Cl₁₉S₈O₁₁ + 4H₂O entsprach.

	Berechnet.		Gefunden.
C ₈	96	11.5 pCt.	11.5 pCt.
H ₁₄	14	1.7	1.8
Cl ₁₉	425	50.6	50.1
S ₈	64	7.6	7.5
O ₁₅	240	28.6	—

Wenn wir die Zusammensetzung von allen diesen Verbindungen vergleichen, so finden wir von No. 1 ausgehend folgende Körper:



Am Ende möchte ich noch bemerken dass Dichloracetal auf ähnliche Weise wie Chloral mit rauchender Schwefelsäure behandelt, einen schön krystallisierten Körper giebt, der bei 129° schmilzt, bei 111—110° erstarrt, keine Schwefelsäure enthält und die Zusammensetzung C₂H₂Cl₂O₂ besitzt.

	Berechnet.		Gefunden.
C ₂	72	23.8 pCt.	23.7 pCt.
H ₂	5	1.7	1.7
Cl ₂	177	58.6	59.2
O ₂	48	15.9	—

also sich als 3mal Dichloraldehyd minus ClH erweist. Dabei entsteht noch eine dicke flüssige Masse, die ich bis jetzt nicht näher untersuchen konnte.

Strassburg, 25. Juli 1878.

293. A. Brüning: Antwort auf Coupier's Bemerkungen über die Darstellung des Fuchsin ohne Arsensäure.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Meine Notiz, betreffend die Darstellung des Fuchsins ohne Arsensäure in diesen Berichten vom 28. Januar 1878 hat Hrn. Coupier Veranlassung zu einer Auseinandersetzung gegeben (diese Ber. VI, S. 423), in welcher er seine Rechte als Entdecker der Fuchsin-Bereitung durch Einwirkung der nitrirten Kohlenwasserstoffe auf die amidirten Kohlenwasserstoffe wahrte. Es ist mir nicht eingefallen, diese unserem Verfahren zu Grunde liegende Reaction als eine neue für uns in Anspruch zu nehmen. Ich setzte die darüber erschienenen Arbeiten, darunter auch Coupier's Patent, als vollständig bekannt voraus. Im Jahre 1860 schon gab Lauth an, dass durch Erhitzen von Nitrobenzol, Anilin und Zinnchlorür Fuchsin erhalten wird. 1861 nahmen Laurent und Casthelaz ein Patent zur Herstellung einer rothen Farbe durch Einwirkung von Eisen auf Nitrobenzol unter Zusatz von Salzsäure. Coupier nahm 1866 sein bekanntes Patent der Fuchsin-Darstellung mit Zugrundelegung der von Lauth und Laurent-Casthelaz angewandten Reactionen. Das Verfahren Coupier's wurde durch Schützenberger in einem Bericht an die *Société industrielle* von Mühlhausen allerdings sehr günstig beurtheilt und zur Einführung empfohlen. Aber trotz dieser guten Beurtheilung und ungeachtet des dringendsten Bedürfnisses, das Arsen-Verfahren durch ein anderes ungefährlicheres zu ersetzen, führte sich bis jetzt, so weit mir bekannt, die Fuchsin-Darstellungsweise Coupier's in keiner Fabrik ein. Die Gründe, welche der so wünschenswerthen Einführung entgegenstanden, wurden allgemein in zu hohem Herstellungspreis des nach Coupier dargestellten Fuchsins und in für manche Zwecke ungeeigneter Qualität desselben gefunden.

Wenn nun in unserer Fabrik inzwischen, wenn auch mit Benutzung derselben Reaction, welche dem Verfahren Coupier's zu Grunde liegt, Fuchsin in grossen Quantitäten dargestellt wird, dessen Herstellungspreis wohl so billig wie der des Arsenfuchsins und dessen Qualität in jeder Beziehung eine zufriedenstellende, so ist dieser Umstand wohl Beweis genug, dass die von uns angewandte Methode von der Coupier's in wesentlichen Punkten abweichen muss und die Bezeichnung einer neuen gewiss verdient.

294. H. Landolt: Ueber Gesetzmässigkeiten bezüglich des molekularen Drehungsvermögens der Weinsäure und ihrer Salze.

(Vorgetragen in der Sitzung von 24. März vom Verfasser.)

(Eingegangen am 26. Juli.)

Sehon mehrfach ist versucht worden, die Circularpolarisationsverhältnisse verschiedener organischer Stoffe durch bestimmte Gesetze zu verknüpfen. Es geschah dies auf dem Wege, dass man das sog. spezifische Drehungsvermögen, d. h. den Ablenkungswinkel für gleiche Länge und gleiche Dichtigkeit der activen Schicht mit dem Molekulargewicht der Substanz multiplicirte, und die so erhaltenen Zahlen, welche als molekulare Drehungsvermögen bezeichnet wurden, untereinander verglich. So hat Hoppe-Seyler¹⁾ die Cholalsäure und Derivate derselben in dieser Weise behandelt und gefunden, dass bei den letztern, welche alle eine geringere Drehkraft besitzen als die freie Säure, die Verminderung nicht in einem bestimmten Verhältnisse zum Molekulargewichte steht. E. Mulder²⁾ sprach den Satz aus, dass die drehenden Substanzen bestimmte active Radicale enthalten, welche in andere active Atomcomplexe übergehen können, deren Rotationsvermögen um ein Vielfaches in geraden Zahlen von demjenigen der ursprünglichen Radicale verschieden sein soll. Krecke³⁾ erweiterte diese Betrachtungen, und indem er das gesammte vorhandene Beobachtungsmaterial zur Auffindung von Relationen verwertete, gelangte er zu folgenden zwei Gesetzen: I. „Wenn ein optisch activer Körper mit einem optisch inactiven eine Verbindung eingeht, oder wenn er durch chemische Agentien modificirt wird, so bleibt das molekulare Drehungsvermögen entweder unverändert oder es wird derartig modificirt, dass das molekulare Drehungsvermögen des neuen Körpers ein einfaches Multiplum von dem der Muttersubstanz ist.“ II. „Isomere Körper besitzen molekulare Drehungsvermögen, welche Multipla einer und derselben Zahl sind.“

In Anbetracht der erheblichen Unsicherheit, mit welcher die Bestimmungen des spezifischen Drehungsvermögens der meisten Substanzen behaftet sind, durften indess diese Gesetze nur mit grosser Vorsicht aufgenommen werden. Bei sehr vielen älteren Beobachtungen wurde der Umstand nicht berücksichtigt, dass die spezifische Rotationskraft eines Körpers in Lösung sehr häufig nicht constant ist, sondern mit dem Concentrationsgrade sich ändert, und dass ferner, wie neuerlich Oudemans⁴⁾ wieder ausführlich nachgewiesen hat, die Natur des inactiven Lösungsmittels ebenfalls einen sehr wesentlichen Ein-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie Bd. 99, S. 275. (1869.)

²⁾ Zeitschr. f. Chem. Jahrg. 1868, S. 58.

³⁾ Archives Néerlandaises VI. 1871. Im Auszug: Journ. für prakt. Chemie von Kolbe. Bd. 5, S. 6.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 186, 65.

fluss ausüben kann. Es führte dann die ziemlich willkürliche Rechnungsweise Krecke's bei vielen Körpergruppen z. B. den Zuckerarten $C_{12}H_{22}O_{11}$, den Alkaloiden u. s. w. auf durchaus nicht einfache multiple Verhältnisse, und zudem blieb die Muttersubstanz, deren molekulares Drehungsvermögen in den verschiedenen Gliedern einer Klasse sich vervielfachen soll, stets vollständig imaginär.

Bei dieser Sachlage war es durchaus nöthig, das fragliche Mulder-Krecke'sche Gesetz der multiplen molekularen Drehungen einer scharfen experimentellen Prüfung zu unterwerfen. Ich habe hierüber eine längere Reihe von Versuchen vorgenommen, und theile vorläufig die bei der Weinsäure und ihren Salzen erhaltenen Resultate mit.

Zur Bestimmung der Drehungen dienten:

1) ein Wild'sches Polaristrobometer von Hermann und Pfister in Bern. Länge des angewendeten Rohres 2.2 Decimeter. Mittlerer Einstellungsfehler $\mp 0^{\circ}.085$.

2) Ein von Dr. Meyerstein in Göttingen angefertigter Polarisationsapparat mit zwei Nicol'schen Prismen grösster Sorte, Linse zum Parallelmachen der eintretenden Strahlen und Fernrohrbeobachtung. Theilkreis mit zwei Nonien $0^{\circ}.05$ angehend. Flüssigkeitsrohr von 1 Meter Länge. Als Lichtquelle diente wie beim Wild'schen Apparate eine Natronflamme, und die Einstellung geschah auf den Punkt grösster Dunkelheit. Für jede Substanz wurden 40 Beobachtungen vorgenommen, woraus sich die Ablenkungswinkel auf $\mp 0^{\circ}.03$ genau ergaben.

Die Weinsäurelösungen zeigen, wie schon Biot, Arndtsen und Krecke nachgewiesen haben, eine Reihe von Eigenthümlichkeiten, darin bestehend, dass 1) das spezifische Drehungsvermögen sich bei steigender Verdünnung in wesentlichem Grade vermehrt, 2) durch Temperaturerhöhung die Drehung verstärkt wird, 3) in der Rotationsdispersion Anomalien vorkommen, wenn die Lösungen mehr als 10 Proc. Weinsäure enthalten.

Bei den weinsauren Salzen, welche sämmtlich eine viel stärkere Drehkraft besitzen als die freie Säure, treten die zwei ersten dieser Erscheinungen in sehr viel geringerem Grade auf, und die dritte verschwindet ganz. Um den Einfluss der Wassermenge möglichst zu eliminiren, wendete ich zu meinen Versuchen stets stark verdünnte Lösungen mit weniger als 10 Grm. Substanz in 100 CC. an, und gab denselben zugleich eine äquivalente Concentration. Sie wurden theils durch Abwiegen der krystallisirten Salze, theils durch Sättigen einer Weinsäurelösung von bekanntem Gehalt mit den verschiedenen Basen dargestellt. Von jeder Substanz wurden mehrere Lösungen untersucht. Was die Temperatur betrifft, so schwankte dieselbe bei sämmtlichen Versuchen bloss zwischen 19° und 22° , und ihr Einfluss fällt daher fort.

Das spezifische Drehungsvermögen $[\rho]$ ergibt sich bekanntlich

aus der Formel $[\varrho] = \frac{\varrho}{l \cdot p}$, worin ϱ der beobachtete Drehungswinkel, l die Länge der Röhre in Decimetern, und p die in 1 CC. Lösung enthaltene Anzahl Gramme Substanz bedeutet. Zur Angabe des molecularen Drehungsvermögens $[M]$ ist es, wie schon Krecke empfohlen hat, zweckmässig, das Produkt aus Molekulargewicht P und $[\varrho]$ durch 100 zu dividiren. Man erhält hierdurch bequeme Zahlen, bei welchen die Beobachtungsfehler in der Weise zu Tage treten, dass die Ganzen stets als sicher zu betrachten sind, und die Schwankungen in der ersten Decimale, häufig auch bloss erst in der zweiten auftreten. Die Zahl $[M]$ giebt dann den Winkel an, um welchen der polarisirte Lichtstrahl gedreht wird, wenn er durch eine 1 Decimeter dicke Schicht von solcher Concentration hindurchgeht, dass in 1 Cubikcentimeter soviel Centigramme activer Substanz enthalten sind, als dem Molekulargewicht derselben entspricht. Bei der Vergleichung der Zahlen unter einander können sie als die von je 1 Molekül bewirkte relative Drehung aufgefasst werden. Die folgenden Werthe beziehen sich sämmtlich auf den Lichtstrahl D , und die Drehung geht immer nach Rechts.

Um die Weinsäure mit ihren Salzen vergleichen zu können, war es zunächst nöthig, für die erstere die Abhängigkeit des specifischen Drehungsvermögens von der Concentration nochmals genau zu ermitteln. Sechs Versuche führten zu der Interpolationsformel:

$$[\varrho]_D = 15.06 - 0.131 C,$$

worin C die Anzahl Gramme Weinsäure in 100 CC. Lösung bedeutet. Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ergibt sich aus folgender Tabelle, in die unter Col. IV noch diejenigen Werthe aufgenommen sind, welche eine schon früher von Arndtsen ¹⁾ gegebene ähnlich Formel liefert. Die letztere ist aus Lösungen von viel stärkerer Concentration abgeleitet, beide geben aber sehr nahe liegende Zahlen.

I.	II.	III.	IV.
C.	$[\varrho]_D$ gefunden	$[\varrho]_D$ berechnet	$[\varrho]_D$ Arndtsen
15.38	13°.06	13°.05	13.10
7.69	14°.02	14°.05	14.01
8.845	14°.53	14°.56	14.49
1.9225	14°.87	14°.81	14.73
0.9612	14°.92	14°.93	14.85
0.4806	15°.08	15°.00	14.92

¹⁾ $[\varrho]_D = 1.95 + 18.08 l$, wobei l die Gewichtstheile Wasser mit 1 Gewichtstheil Lösung anzeigt. Pogg. Ann. 105, 312.

Die nachstehende Tabelle enthält nun die bei den sauren und neutralen Tartraten der Alkalimetalle erzielten Resultate. Den Versuchen wurde eine Weinsäurelösung zu Grunde gelegt, welche in 100 CC. 7.69 Gr. Substanz enthielt, und die Lösungen der Salze führten den äquivalenten Gehalt. Es entsprach dies stets einem Verhältnisse von 1 Mol. der Verbindung auf 100 Mol. Wasser. Diese Concentration liess sich bei dem sauren weinsauren Kali und Ammoniak wegen ihrer Schwerlöslichkeit nicht inne halten, was indess von keinem Belang ist, da es sich gezeigt hat, dass bei sämtlichen dieser Salze das sp. D.-V. bei steigender Verdünnung nur eine sehr kleine Aenderung erfährt. Das sehr umfangreiche Detail der Beobachtungen werde ich an einer anderen Stelle veröffentlichen, und führe hier nur die Endzahlen an. Für eine Weinsäurelösung von der Concentration $C = 7.69$ ist nach der oben angeführten Formel $[\alpha]_D = 14^{\circ}.05$, und, da $H_2 \cdot C_4 H_4 O_6 = 150$, die Mol. Rot. $[M]_D = \frac{150 \cdot 14.05}{100} = 21.08$. Col. I enthält das Molekulargewicht P , II das gefundene spezifische und III das molekulare Drehungsvermögen. In Col. IV ist das letztere durch 21.08 dividirt, diese Zahlen geben also die Mol. Rot. der Salze bezogen auf diejenige der Weinsäure = 1 an.

	I.	II.	III.	IV.
Substanz	P	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$\frac{[M]_D}{21.08}$
$Li \cdot H \cdot C_4 H_4 O_6$	156	27.43	42.79	2.03
$NH_4 \cdot H \cdot C_4 H_4 O_6$	167	25.65	42.84	2.03
$Na \cdot H \cdot C_4 H_4 O_6$	172	23.95	41.19	1.95
$K \cdot H \cdot C_4 H_4 O_6$	188.1	22.61	42.53	2.02
$Li \cdot Li \cdot C_4 H_4 O_6$	162	35.84	58.06	2.76
$NH_4 \cdot NH_4 \cdot C_4 H_4 O_6$	184	34.26	63.04	2.99
$Na \cdot Na \cdot C_4 H_4 O_6$	194	30.85	59.85	2.84
$K \cdot K \cdot C_4 H_4 O_6$	226.2	28.48	64.42	3.06
$NH_4 \cdot Na \cdot C_4 H_4 O_6$	189	32.65	61.71	2.93
$NH_4 \cdot K \cdot C_4 H_4 O_6$	205.1	31.11	63.81	3.03
$Na \cdot K \cdot C_4 H_4 O_6$	210.1	29.67	62.34	2.96
$Mg^{II} \cdot C_4 H_4 O_6$	172	35.86	61.68	2.93

Man sieht auf den ersten Blick die Gesetzmässigkeit hervorleuchten. Aus Col. III ergibt sich, dass die Mol. Dreh. der Tartrate mit 1 At. einwerthigen Metalls durchschnittlich = 42, und diejenige der 2 At. Metall enthaltenden = 63 ist, d. h. bei den erstern das

doppelte, und bei den zweiten das dreifache der freien Weinsäure beträgt¹⁾. Col. IV giebt dieses Verhältniss genauer an. Auch wenn die zwei ersetzbaren H-Atome der Säure durch ein 2 werthiges Metall vertreten werden, wie beim Magnesiumtartrat, ist die Drehung verdreifacht. Damit ist also das Gesetz der multiplen Drehungen bei der Weinsäure bestimmt festgesetzt.

Es zeigt sich ferner, dass bei den beiden Gruppen von Salzen die Verschiedenheit des Metalls einen verhältnissmässig nur geringen Einfluss auf die Mol. Rot. ausübt, welcher in keiner Beziehung zum Atomgewicht zu stehen scheint. In Hinsicht auf die spec. Drehung (Col. II) bemerkt man dagegen, dass dieselbe stets um so kleiner wird, je höher das Mol. Gewicht der Verbindung steigt.

Von weitem Resultaten, die sich aus den obigen Zahlen ableiten lassen, führe ich hier bloss noch an, dass z. B. die spec. und molec. Drehung der Tartrate mit 2 verschiedenen Metallen das Mittel derjenigen der einfachen ist. Man hat:

	$[\rho]_D$	$[M]_D$
$K_2 \cdot C_4 H_4 O_6$	28.48	64.42
$Na_2 \cdot C_4 H_4 O_6$	30.85	59.85
Mittel	29.66	62.13
gefunden für $K \cdot Na \cdot C_4 H_4 O_6$	29.67	62.34

und auf gleiche Weise ergibt sich:

für $K \cdot NH_4 \cdot C_4 H_4 O_6$	berechnet	31.37	63.78
	gefunden	31.11	63.81
für $Na \cdot NH_4 \cdot C_4 H_4 O_6$	berechnet	32.56	61.45
	gefunden	32.65	61.71.

Die angeführten einfachen Beziehungen treten selbstverständlich nur bei solchen Körpern hervor, deren sp. Dr.-V. von dem Concentrationsgrade der Lösung wenig abhängig ist. Von weitem Verbindungen, die ich untersuchte, erfüllen eine Anzahl diese Bedingung noch in leidlichem Grade, wie z. B. die folgenden, bei welchen ebenfalls die Verdoppelung oder Verdreifachung der Weinsäuredrehung sich zeigt:

Substanz	P	$[\rho]_D$	$[M]_D$	$\frac{[M]_D}{21.08}$
$AsO \cdot H \cdot C_4 H_4 O_6$	240	16.91	40.58	1.93
$AsO \cdot K \cdot C_4 H_4 O_6$	278.1	21.13	58.76	2.79
$K \cdot C_2 H_5 \cdot C_4 H_4 O_6$	216.1	29.91	64.64	3.07
$Ba \frac{1}{2} \cdot C_2 H_5 \cdot C_4 H_4 O_6$	245.5	25.68	63.04	2.99

¹⁾ Krecke hat ebenfalls schon bemerkt, dass die Mol. Rot. einiger neutraler Tartrate, die er untersuchte, ungefähr 8 mal so gross als diejenige der Weinsäure ist. *Sur l'influence que la températ. exerce s. l. pouv. rotat. de l'acide Tartr. et des tartrates.* Arch. Néerland. T. VII. 1872.

Andere Körper dagegen, wie z. B. $\text{Na.BoO.C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ und $\text{K.BoO.C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ zeigen bei steigender Verdünnung eine sehr erhebliche Abnahme ihrer an sich sehr starken spec. Rot., offenbar in Folge von Zersetzungen durch das Wasser, und geben daher keine klaren Resultate. Ausser den bisher erhaltenen Vielfachen 2 und 3 können indess auch noch andere vorkommen. Dies ist z. B. entschieden beim Brechweinstein der Fall, welcher sich durch ein enorm grosses sp. D.-V. auszeichnet, das mit der Concentration nicht sehr erheblich wechselt. Es resultirte für eine Lösung, welche in 100 CC. 7.982 Gr. wasserfreies Salz enthält $[\rho]_D = 148.01$ und $[M]_D = 464.93$, was verglichen mit der Weinsäure eine Mol. Rot. darstellt, welche das 22-fache der letztern ist. Der genaue Werth muss indess noch durch weitere Versuche festgestellt werden.

Ein anderes Verhältniss ergeben ferner die Weinsäureäther. Bei Aethyltartrat $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ nimmt in wässriger Lösung die spec. Rot. mit steigender Verdünnung zu und zwar fast genau in dem nämlichen Grade wie bei der Weinsäure; beide können daher in äquivalenten Concentrationen mit einander verglichen werden. Es resultirten folgende Zahlen:

Aethyltartrat in 100 CC. Lösung	$[\rho]_D$	$[M]_D$	Aeq. Conc. d. Weinsäure- lösung	$[M]_D$ der Weinsäure	$[M]_D$ Aether $[M]_D$ Weins.
10.489 Gr.	25.92	53.40	7.6376	21.09	2.53
5.2445	26.86	55.33	3.8188	21.84	2.53
2.6223	27.37	56.38	1.9094	22.22	2.54.

Hier zeigt sich also, dass das Aethyltartrat die $2\frac{1}{2}$ -fache Drehung der Weinsäure besitzt. Es wäre indess möglich, dass dieser niedrige Werth Folge von Zersetzung der Substanz durch das Wasser ist. Ein ähnliches Verhalten besitzt das Methyltartrat.

Ich führe schliesslich noch an, dass die Weinsäure in alkoholischer Lösung ein sehr viel schwächeres sp. D.-V. besitzt, als in wässriger. Bei einem Gehalt von 7.69 Gr. in 100 CC. ist $[\rho]_D = 5.0$, woraus $[M]_D = 7.5$. Durch längeres Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 100° verstärkt sich allmählig die Drehung; ebenso sehr rasch bei Wasserzusatz. Bei Anwendung von absolutem Methylalkohol als Lösungsmittel habe ich die eigenthümliche Beobachtung gemacht, dass die Weinsäure darin ihr Drehungsvermögen vollständig einbüsst, erst durch Wasserzusatz wurde die Flüssigkeit activ.

Das Gesetz der multiplen Drehungen gedenke ich ferner an der Aepfelsäure und Camphersäure in der nämlichen Weise zu prüfen.

Aachen, Juli 1873.

295. J. A. Groshans: Ueber die Natur der Elemente (nicht zerlegter chemischer Körper).

(Siebenter Auszug aus einer Abhandlung in den „*archives neerlandaises*“ Bd. VI, 1871 und Bd VIII, 1878 nebst neueren Bemerkungen).

(Eingegangen am 12. Juli.)

Methode der Lösungen.

1) Unter „Methode der Lösungen“ verstehe ich die Beziehungen, welche zwischen den Dichten der wässrigen Lösungen und der atomistischen Zusammensetzung der gelösten Körper vorhanden sind.

2) Diese Methode beruht auf den Beziehungen zwischen den Dichten der flüssigen chemischen Verbindungen im Allgemeinen und ihrer Zusammensetzung, Beziehungen, welche ich in meinen früheren Mittheilungen kennen gelehrt habe.

3) So werde ich zeigen können, dass eine Lösung von Glycerin in Wasser, um ein bestimmtes Beispiel herauszugreifen, sich in Hinsicht auf die Berechnung der Dichten von einer gewöhnlichen flüssigen chemischen Verbindung (zum Beispiel den Aethern von der Formel $C_nH_{2n}O_2$ und $C_nH_{2n}O_3$) nicht unterscheidet.

4) In einer demnächst folgenden Mittheilung werde ich darthun können, wie man durch die Beobachtung der Dichten der Lösungen das Siedepunktsäquivalent (oder die Atomenzahl unbekannter einfacher Körper) der Metalle und im Allgemeinen jedes beliebigen Elementes, von dem man lösliche Verbindungen kennt, zu bestimmen vermag.

5) Aus meinen Beobachtungen wird sich als allgemeines Resultat ergeben, dass die wahren Elemente, welche man bis jetzt isoliren kann, sich wahrscheinlich auf drei Körper, nämlich Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff beschränken.

6) Ich will mich für die Lösungen der folgenden Interpolationsformel:

$$D = 1 + \frac{1}{\alpha A + \beta}$$

bedienen.

D bedeutet die Dichte der Lösung, A die Anzahl der Moleküle Wassers, welche mit einem Molekül des in Lösung befindlichen Körpers vereinigt sind, α und β zwei Constanten, welche durch zwei Experimente bestimmt sind.

7) Ist $A = \infty$, so wird $D = 1$, Dichte des reinen Wassers; wird $A = 0$, so ergibt sich:

$$D = 1 + \frac{1}{\beta} = \delta.$$

δ bedeutet das specifische Gewicht des gelösten Körpers, im wasserfreien Zustande genommen.

8) Die allgemeine Formel giebt ziemlich genau die Resultate der Experimente wieder. Sie liefert insgesamt die drei ersten Decimalstellen und weicht erst in der vierten ab.

9) Bequemer ist es, die auf folgende Weise modifizierte Formel anzuwenden:

$$D = 1 + \frac{1}{a(A + \lambda)},$$

in welcher $\lambda = \frac{\beta}{\alpha}$ ist.

10) Für das Glycerin habe ich nach den Untersuchungen von Hrn. Schweikert:

$$\alpha = 0.92549, \lambda = 4.0436$$

gefunden.

Die Formel hat folgende Uebereinstimmungen ergeben:

Glycerin $C_3H_8O_3$, $a = 92$.

p	A	Obs.	Deale.
50	5.1111	1.118	Formel
60	3.4075	1.145	1.1449
70	2.1905	1.173	1.1733
80	1.2778	1.208	Formel
90	0.5714	1.234	1.2341
100	0.0000	1.267	1.2671

p bedeutet die Theile Glycerins, welche in $(100 - p)$ Theilen Wassers aufgelöst sind, a ist das Atomgewicht.

11) Das Glycerin $C_3H_8O_3$ lässt sich als ein zu einer homologen Reihe gehöriger Körper betrachten, deren viertes Glied es sein würde.

$$m \text{ ist } = \frac{q}{2} = \frac{8}{2} = 4.$$

Fügt man zu seiner Formel noch H_2O , $2H_2O$, $3H_2O$ u. s. w. hinzu, so erhält man $C_3H_{10}O_4$, $C_3H_{12}O_5$, $C_3H_{14}O_6$ u. s. w., d. h. gewissermassen eine neue Art homologer Reihen, deren Differenz, anstatt wie gewöhnlich gleich CH_2 , gleich OH_2 ist. Im Uebrigen hat man immer für jedes Glied der neuen Reihe:

$$m = \frac{q}{2} = A + 4.$$

(q ist die Anzahl der Wasseratome).

12) Die folgende Tabelle (2) enthält die nach der Formel berechneten Dichten der Glycerinlösungen mit 1, 2, 3 Molekülen Wassers u. s. w. Diese Dichten habe ich mit den Werthen:

$$m = A + 4$$

multipliziert; dann sind die Produkte der Anzahl der C-, H- und O-Atome proportional.

13) Im Allgemeinen dürfte man wohl nur zwei Lösungen unter

einander vergleichen, die nur um ein einziges Molekül Wasser verschieden sind. So ergibt sich gewissermassen der Fall der homologen Reihen $C_n H_{2n} O_n$, $C_n H_{2n} O_n$ und $C_n H_{(2n+2)}$, bei denen man bei gewöhnlicher Temperatur zwei aufeinander folgende Körper vergleichen kann, da die Siedepunkte, wennschon nicht gleich, doch nur wenig von einander abliegen. Es ist klar, dass die gleichen Temperaturen für Lösungen desselben Körpers in Wassermengen, welche eine verschiedene Anzahl von Molekülen enthalten, nicht entsprechende Temperaturen sein können; aber man darf annehmen, dass die Fehler, welche aus dieser Quelle herkommen, sich auf ein Minimum beschränken werden, wenn die Differenz der Wassermoleküle eine Einheit nicht übersteigt.

Tabelle 2.
Glycerinlösungen $C_3 H_8 O_3$.

A	Formeln	D berechnet	m	Dm	n	Verhältnisse der Produkte Dm
0	$C_3 H_8 O_3$	1.267	4	5.07	14	
1	$C_3 H_{10} O_4$	1.2148	5	6.07	17	14: 16.77
2	$C_3 H_{12} O_5$	1.1787	6	7.06	20	17: 19.76
3	$C_3 H_{14} O_6$	1.1584	7	8.07	23	20: 22.83
4	$C_3 H_{16} O_7$	1.1443	8	9.07	26	23: 25.83
5	$C_3 H_{18} O_8$	1.1195	9	10.08	29	26: 28.87
10	$C_3 H_{28} O_{13}$	1.0769	14	15.08	44	44
11	$C_3 H_{30} O_{14}$	1.0718	15	16.08	47	46.92
12	$C_3 H_{32} O_{15}$	1.0678	16	17.08	50	49.88

14) Es lässt sich leicht wissenschaftlich eine Formel finden, welche dieselbe Gestalt hat, wie die empirische Formel:

$$D = 1 + \frac{1}{\alpha \cdot (A + \lambda)}$$

15) Zu dem Behufe wollen wir uns einen in Lösung befindlichen Körper K denken, dessen Atomenzahl = B sei, und ferner m für diesen Körper (im wasserfreien Zustande) = M annehmen; es seien zwei Lösungen in A und A' Molekülen Wasser vorhanden; dann sind die Dichten D und D' den Atomenzahlen (3A + B) und (3A' + B) direct und den Werthen von $m = (A + M)$ und $m' = (A' + M)$ umgekehrt proportional,

Es wird sich also folgende Gleichung ergeben:

$$\frac{D}{D'} = \frac{3A + B}{3A' + B} \cdot \frac{A' + M}{A + M}$$

Macht man $A' = \infty$, so wird $D' = 1$, und die Gleichung geht über in:

$$D = 1 + \frac{1}{\frac{3}{B - 3M} (A + M)}$$

16) Diese wissenschaftliche Formel hat dieselbe Gestalt, wie die empirische. α entspricht $\frac{3}{B - 3M}$, und λ entspricht M .

17) Man kann ferner die empirische Formel noch durch Betrachtungen anderer Art erhalten, wie aus dem Folgenden ersichtlich.

18) Die Glycerinlösungen mit einem, zwei oder drei Wassermolekülen haben (bei 15°) die folgenden spezifischen Volume:

A	Dichte	a	Vol.	Diff.
1	1.2142	110	90.60	18.90
2	1.1787	128	108.60	17.98
3	1.1534	146	126.58	

Das Volumen eines Moleküls Wasser bei 15° ist gleich 18.13. Subtrahirt man 18.13 von 90.60, so erhält man für das spezifische Volum des Glycerins 72.47.

Geht man nun aber von der durch Schweikert beobachteten Dichte aus, so ergibt sich:

$$\text{spez. Vol. des Glycerins bei } 15^\circ = \frac{92}{1.267} = 72.62.$$

19) So ist das Volum der Lösung nahezu gleich der Summe der Volume von A Wassermolekülen und dem Volumen des Glycerins, was der Ansicht von Hrn. H. Kopp nahe kommt.

20) Man hat also (annähernd):

$$A = 18A + a \quad (1)$$

$$V = 18A + v \quad (2)$$

A stellt das Atomgewicht der Lösung und a das des Glycerins = 92 vor.

V ist das spez. Vol. der Lösung und v das des Glycerins = 72.62.

21) Setzt man in die Formel:

$$D = \frac{A}{V}$$

die Werthe aus (1) und (2) ein, so ergibt sich:

$$D = 1 + \frac{1}{\frac{18}{a - v} \cdot \left(\frac{A + v}{18} \right)}$$

Diese letzte Formel hat dieselbe Gestalt, wie die empirische:

$D = 1 + \frac{1}{\alpha \cdot (A + \lambda)}$, und überdies sind die Constanten (0.92783 und 4.0384) für das Glycerin fast identisch mit den vorher gefundenen (0.92549 und 4.0436).

22) Ich werde die Theorie von Hrn. H. Kopp als „Theorie der spezifischen Volume“ bezeichnen und die, welche ich zu entwickeln versucht habe, zum Unterschiede von derselben als „Theorie der Dichten.“

Obschon diese beiden Theorien von entgegengesetzten Begriffen, Volum und Dichtigkeit, ausgehen, so zeigt sich hier (was auch sonst in analogen Fällen nicht selten ist), dass man viele Thatsachen, welche sich auf den Zusammenhang zwischen der atomistischen Zusammensetzung der flüssigen Körper und ihrem Volum (oder ihrer Dichte) beziehen, ebensowohl durch die eine, als durch die andere dieser beiden Theorien erklären kann. Unter anderem ergibt sich das auch aus den beiden Formeln:

$$D = 1 + \frac{1}{\frac{8}{B - 3M} \cdot (A + M)} \quad \text{und}$$

$$D = 1 + \frac{1}{\frac{18}{a - v} \cdot \left(A + \frac{v}{18}\right)},$$

welche beide zu der empirischen Formel:

$$D = 1 + \frac{1}{a(A + \lambda)}$$

führen.

Ich will die noch übrigen Paragraphen der vorliegenden Mittheilung benutzen, um derartige Aehnlichkeiten in den Folgerungen, welche sich aus beiden Theorien ergeben, zu zeigen.

23) Bekannt sind die folgenden Thatsachen:

- a) Wenn man zwei Flüssigkeiten mischt (welche durch ihre Vereinigung nicht zu einer Gasentwicklung oder irgend einer sonstigen Ausscheidung Veranlassung geben), so ist das Volum des Gemenges (oder der Lösung) nahezu gleich der Summe der Volume beider Flüssigkeiten einzeln genommen.
- b) Im Allgemeinen tritt eine kleine Contraction ein. Zum Beispiel: Wenn man zu einem Liter Glycerin von 15° ein Liter Wasser von 15° hinzufügt, so wird man (nach der empirischen Formel) ungefähr 1^u.998 anstatt 2^u erhalten.

24) Man kann sich vermittelst der Theorie der Dichten von diesen beiden Thatsachen leicht Rechnung geben, wie aus dem Folgenden hervorgeht:

Wählt man wieder die beiden Formeln:

$$D = 1 + \frac{1}{\frac{8}{B - 3M} \cdot (A + M)} \quad \text{und}$$

$$A = 18 A + a$$

(a ist das Atomgewicht des in Lösung befindlichen Körpers K , dessen Siedepunktsäquivalent $= B$ ist), und setzt die Werthe von D und A in die Formel

$$V = \frac{A}{D}$$

ein, so ergibt sich:

$$V = 18A + (a + 18M - 6B) + \frac{(3M - B) \cdot (a - 6B)}{3A + B}$$

25) Fasst man die drei Grössen $a + 18M - 6B$ in eine einzige Constante C und ferner das Produkt $(3M - B) \cdot (a - 6B)$ in eine andere Constante C' zusammen, so hat man:

$$V = 18A + \frac{C'}{3A + B} + C.$$

26) Da die Constanten C' und C nicht A enthalten, so wird man für die spec. Volume zweier Lösungen mit A und $(A + 1)$ Wassermolekülen die Differenz:

$$V - V' = 18 + C' \cdot \left[\frac{1}{3(A+1) + B} - \frac{1}{3A + B} \right]$$

haben.

Der Werth des Bruches $\frac{C'}{3A + B}$ ist zuweilen klein. Nimmt man $A = 1$, so findet man für die Glycerinlösung diesen Werth $= -\frac{16}{17}$.

Die Differenz $C' \cdot \left[\frac{1}{3(A+1) + B} - \frac{1}{3A + B} \right]$ nimmt sehr schnell ab, wenn A wächst, und für $A = \infty$ wird sie $= 0$.

27) Das Volumen einer Lösung mit A Wassermolekülen enthält also nahezu $18A$ (bei 4°), d. h., das spezifische Volumen von A Wassermolekülen.

28) Die allgemeine Formel bietet keinen Fingerzeig für das spec. Vol. des gelösten Körpers; indessen ist es leicht, sie derartig zu modificiren, dass dieses Volum sich ergibt.

Indem ich zur grösseren Deutlichkeit einen besondern Fall, den des Glycerins, wähle, will ich noch darauf aufmerksam machen, dass die Lösung des Glycerins in Wasser ebenso gut als eine Lösung des Wassers in Glycerin betrachtet werden kann.

Nimmt man also zur Einheit der Dichten die Zahl 1.267, die Dichte des Glycerins, anstatt der Zahl 1, der Dichte des Wassers, so erhält man für das spec. Volum der Lösung eines Moleküls Wasser (oder eines anderen Körpers K) in G Molekülen Glycerin eine Formel, die der aus Paragraph 24 analog ist:

$$V = 929 + \frac{C'}{14G + B} + C.$$

Man wird ferner für zwei Lösungen in G und $(G + 1)$ Molekülen Glycerin haben:

$$V - V' = 92 + C' \left[\frac{1}{14(G + 1) + B} - \frac{1}{14G + B} \right].$$

In diesen Formeln bezeichnen:

92 das Atomgewicht des Glycerins, 14 die Summe seiner C-, H und O-Atome; C' und C sind einfache Funktionen der Attribute des Lösungsmittels und des gelösten Körpers, nämlich der beiderseitigen Atomgewichte, der beiden Werthe von m und der beiden Siedepunktsäquivalente

29) Die Eigenschaften der Lösungen unterscheiden sich (in Hinsicht auf die spec. Vol.) nicht wesentlich von denen gewöhnlicher flüssiger chemischer Verbindungen. Man kann die Glieder der homologen Reihen (Alkohole, Aldehyde, Aether, Säuren u. s. w.) und ihre Substitutionsprodukte als Vereinigungen eines Körpers K (s. B. H_2 oder Cl_2) mit $S(CH_2)$ (dessen Atomgewicht = 148 ist) betrachten, und man wird so für das Volum einer chemischen Verbindung im Allgemeinen die Formel:

$$V = 148 + \frac{C}{38 + B} + C$$

finden.

Die Einheit der Dichten ist die unbekannte (hypothetische) Dichte von CH_2 , oder vielmehr die feste Grenze, welcher sich die Dichten der Körper $S(CH_2)$ fortwährend nähern, wenn S weiter und weiter wächst und dem Werthe ∞ nahe kommt.

30) Somit zeigt sich, dass die merkwürdigen „Regelmässigkeiten“ hinsichtlich der spec. Vol., welche Hr. H. Kopp aufgefunden hat, eine nothwendige Folge der Theorie der Dichten sind.

Zieht man die spec. Vol. zweier Körper, welche um ein Atom CH_2 (oder ein Atom irgend eines anderen Elementes oder einer anderen atomistischen Gruppe) von einander verschieden sind, bei den Siedepunkten von einander ab, so lassen sich in der That zeitweise Differenzen erhalten, welche annäherd für gleich gelten können.

Rotterdam, den 7. Juli 1878.

286. Lydia Sesemann: Ueber die benzylirte und dibenzylirte Essigsäure.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 3. August.)

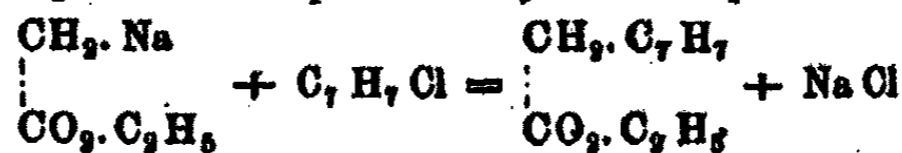
Frankland und Duppa haben durch Einwirkung der Halogenäther der Aethylreihe auf die Reactionsmasse des Aethylacetats mit Natrium eine ganze Reihe von interessanten Körpern, namentlich auch

von höhern Fettsäuren erhalten. Die substitutionsweise Einführung von aromatischen Radicalen in die Natriumessigäther ist noch nicht versucht worden. Ich habe daher auf Veranlassung des Herrn Prof. Merz das Verhalten des Benzylchlorids zu den genannten Natriumverbindungen untersucht.

Die nach der Methode von Frankland und Duppa bereitete Reaktionsmasse von Natrium mit Essigäther wurde mit Benzylchlorid versetzt und während mehrerer Stunden bei circa 200° im Oelbad erhalten. Das so erhaltene Produkt secernirte mit Wasser ein rothbraunes Oel; bei der fractionirten Destillation ging zunächst noch intactes Benzylchlorid über, von 200—300° versiedete ein lichtgelbes und bewegliches Liquidum, oberhalb 300° folgte ein ziemlich dunkles sähflüssiges Oel.

Das mittlere Destillat wurde durch wiederholtes Fractioniren auf den Siedepunkt von 240—260° gebracht, hierauf durch weingeistige Kalilauge verseift. Die aus der wässrigen Lösung der Reaktionsmasse durch Salzsäure abgeschiedene Säure war zunächst ölförmig, erstarrte jedoch nach und nach unter Bildung von langen centralgruppirten Nadeln. Umkrystallisirt schmolz diese Substanz bei 47°, sie siedete bei circa 280°. Die Elementaranalyse ergab zur Formel $C_9 H_{10} O_2$, die Analyse des Baryumsalzes zur Formel $C_9 H_9 Ba\frac{1}{2} O_2$ stimmende Werthe.

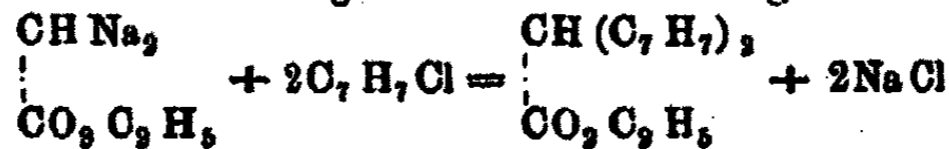
Hiernach lag die sogenannte Hydrozimmtsäure oder Benzylelessigsäure vor. (Schmelzpunkt der Hydrozimmtsäure bei 47°, Siedpkt. bei 280°.) Der Bildung der Säure resp. ihres Aethyläthers entspricht die Gleichung:



Das oberhalb 300° destillirte dickflüssige Oel wurde in der üblichen Weise verseift, die wässrige Salzlösung gab mit überschüssiger Salzsäure einen voluminösen weissen Niederschlag, der jedoch allmählig zusammenbackte, dabei gelblich und harzartig wurde.

Zum Zwecke der Reinigung wurde diese Substanz in einem Strom von Kohlendioxyd destillirt, dann aus Ligroin anschiessen gelassen und wiederholt umkrystallisirt. Man erhielt derart schöne farblose Prismen, welche sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Weingeist und Aether lösten und constant bei 85° schmolzen. Die Analyse der Säure führte zur Formel $C_{16} H_{16} O_2$, diejenige ihrer Baryum- und Silberverbindungen zu den Formeln $C_{16} H_{15} Ba\frac{1}{2} O_2$ u. $C_{16} H_{15} Ag O_2$.

Es lag also Dibenzylelessigsäure vor. Ihr Aethyläther entsteht offenbar aus Dinatriumessigäther nach der Gleichung:



Ich bin mit dem Studium der wichtigsten Derivate und Metamorphosen der dibenzylirten Essigsäure beschäftigt und hoffe, bald weitere Mittheilungen machen zu können.

Zürich, Universitätslaboratorium, im Juli 1873.

297. Aug. Kekulé und A. Fleischer: Untersuchungen über einige Körper der Camphergruppe. — Carvol und Carvacrol.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 7. August.)

Aus dem sauerstoffhaltigen Bestandtheil des Kümmelöls (*carum carvi*) hat Schweizer¹⁾ schon 1841 durch verschiedene Agentien eine Substanz dargestellt, die er als Carvacrol bezeichnete und durch die Formel: $C_{40}H_{58}O_2$ (alt) ausdrückte. Nachdem dann Claus das in unserer vorigen Mittheilung erwähnte Camphokreosot beschrieben hatte, ohne jedoch seine Zusammensetzung festzustellen, sprach Schweizer²⁾ in einem an Erdmann gerichteten Briefe, freilich nur der Aehnlichkeit des Geruches wegen und ohne eine Analyse auszuführen, die Ueberzeugung aus, das Carvacrol und das Camphokreosot seien derselbe Körper. Der sauerstoffhaltige Bestandtheil des Kümmelöls, aus welchem das Carvacrol gebildet wird, war damals noch nicht isolirt worden. Völckel³⁾ stellte denselben zuerst durch fraktionirte Destillation dar, nannte ihn Carvol und legte ihm die Formel $C_{30}H_{31}O_2$ (alt) bei; dem daraus entstehenden Carvacrol gab er die Formel $C_{30}H_{20}O_2$. Inzwischen hatte Varrentrapp⁴⁾ das Carvol durch Zersetzung seiner krystallisirten Verbindung mit Schwefelwasserstoff in reinem Zustand gewonnen und seine Zusammensetzung: $C_{10}H_{14}O$ (neu) festgestellt. Nachdem dann Gerhardt⁵⁾ die Vermuthung ausgesprochen hatte, das Carvacrol sei wohl nur isomer mit Carvol, wurde von allen späteren Autoren, ohne dass weiter über diese Substanzen gearbeitet worden wäre, dem Carvol und dem Carvacrol die empirische Formel: $C_{10}H_{14}O$ beigelegt und das Camphokreosot für identisch mit Carvacrol erklärt. In neuerer Zeit ist, abgesehen von einer vorläufigen Notiz von Arndt⁶⁾, so weit wir wissen, über diese Körper nichts veröffentlicht worden.

In einer früheren Mittheilung⁷⁾ haben wir gezeigt, dass das

¹⁾ Journ. f. pr. Chem. XXIV, 957.

²⁾ ibid. XXVI, 116.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. LXXXV, 246.

⁴⁾ Handwörterbuch. 2. Aufl. II, 2. 818.

⁵⁾ Traité III, 615.

⁶⁾ Diese Berichte I, 203.

⁷⁾ Diese Berichte VI, 984.

Camphokreosot in der That ein dem Cymol entsprechendes Phenol und dass es identisch mit dem aus Cymolsulfosäure entstehenden Oxy-cymol ist. Inzwischen haben wir auch das Carvol und namentlich das Carvacrol einer eingehenden Untersuchung unterworfen.

Das Carvol kann allerdings durch fraktionirte Destillation des Kümmelöls fast völlig rein erhalten werden; es siedet bei $224^{\circ}.5$ bis 225° ; man erhält es jedoch leichter in reinem Zustand, wenn man, nach Varrentrapp's Vorschrift, die krystallinische Schwefelwasserstoffverbindung darstellt und diese durch alkoholische Kalilösung zerlegt. Wenn man dabei die Vorsicht gebraucht, die alkoholische Kalilösung nur bei gewöhnlicher Temperatur und nur kurze Zeit einwirken zu lassen, bevor man mit Wasser fällt, so destillirt nahezu die Gesamtmenge des abgeschiedenen Carvols zwischen 224° und 225° über.

Zur Umwandlung des Carvols in Carvacrol haben wir uns der krystallisirten Orthophosphorsäure bedient, welche jetzt aus der Fabrik von Schering bezogen werden kann. Da wir von dem Gedanken ausgingen, die Phosphorsäure müsse eine fermentartige Wirkung ausüben, indem sie unter intramolekularer Umlagerung einen leicht zersetzbaren und sofort wieder zerfallenden Aether erzeuge, so haben wir stets nur kleine Mengen von Phosphorsäure in Anwendung gebracht. Als wir 50 Gr. Carvol mit 10 Gr. Phosphorsäure erwärmten, trat bald ein knisterndes und dann prasselndes Geräusch ein, die Masse gerieth in stürmisches Sieden und ein beträchtlicher Theil wurde durch den Rückflusskühler herausgeschleudert. Wir verminderten daher zunächst die Menge der Phosphorsäure. Bei Anwendung von 5 Gr. auf 50 war, obgleich die Flamme bei Beginn der Reaction entfernt wurde, die Einwirkung so lebhaft, dass der Kolben unter heftiger Explosion zersprang; ein Beweis, dass bei dieser Reaction, die im Endresultat als molekulare Umlagerung erscheint, eine ungemein grosse Menge von Wärme in Freiheit gesetzt wird. Bei späteren Operationen haben wir dann das Carvol mit Carven verdünnt, oder geradezu Kümmelöl in Anwendung gebracht. Das gebildete Carvacrol wurde stets durch Auflösen in Kali, Fällern mit Säure und Destillation gereinigt.

Das Carvacrol siedet bei $232 - 232^{\circ}.5$ (bei $236.5 - 237^{\circ}$, wenn der ganze Quecksilberfaden im Dampf). Es ist in allen Eigenschaften mit dem früher beschriebenen Oxy-cymol (und Camphokreosot) identisch. Mit Dreifach- und mit Fünffach-Schwefelphosphor erzeugt es Cymol und Thiocymol. Bei Anwendung von Dreifach-Schwefelphosphor wird fast nur Cymol, bei Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor etwas mehr Thiocymol erhalten. Auch das Carvol wird von Schwefelphosphor leicht angegriffen; die Reaction ist sogar ungemein lebhaft. Dreifach-Schwefelphosphor liefert fast nur Cymol; Fünffach-Schwefelphosphor erzeugt auffallender Weise fast nur Thiocymol. Das Cymol

aus Carrol und aus Carvacrol giebt bei der Oxydation gewöhnliche Toluylsäure (Schmelzp. 175—176°) und bei weiterer Oxydation Terephtalsäure. Das Thiocymol aus beiden Substanzen wurde sorgfältig mit dem aus Campher dargestellten verglichen; es giebt dieselben charakteristischen Metallverbindungen; das in Nadeln krystallisirende und in kaltem Alkohol schwer lösliche Quecksilbersalz schmolz in allen Fällen bei 108.5—109°. An der Identität des Carvacrols mit dem früher beschriebenen Oxycymol kann also nicht gezweifelt werden.

Das Oxycymol (Carvacrol) ist nun isomer mit dem Thymol. Da beide sich von demselben Cymol herleiten¹⁾, so repräsentiren sie die zwei nach der Theorie möglichen Modificationen des Oxycymols. In welchem der beiden Körper sich der Wasserrest in der Nähe des Propyls, in welchem er sich in der Nähe des Methyls befindet, kann vorläufig nicht entschieden werden.

Da das Thymol nach Engelhardt's und Latschinoff's Versuchen beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid Propylen abspaltet und γ -Kresol erzeugt, so haben wir das Carvacrol zunächst mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt. Auch hier tritt, wenn auch erst bei höherer Temperatur, Zersetzung ein; es entweicht reines Propylen, aus dem ein Bromid erhalten wurde, welches vollständig bei 142° überdestillirte; der Rückstand liefert nach Behandlung mit schmelzendem Kali ein bis jetzt nicht näher untersuchtes Kresol.

Das Thymol giebt bei Behandlung mit Natrium und Kohlensäure die bei 120° schmelzende Thymotinsäure; aus dem Carvacrol wird durch dieselbe Reaction eine isomere Oxycymolcarbonsäure erhalten. $C_6H_5 \cdot CH_3 \cdot C_3H_7 \cdot OH \cdot CO_2H$, welche nach dem für synthetisch dargestellte Oxysäuren gebräuchlichen Nomenklaturprincip als Carvacrotinsäure bezeichnet werden könnte. Sie ist in kaltem Wasser wenig löslich, krystallisirt aus heisser Lösung in langen glatten Nadeln, sublimirt unverändert und schmilzt bei 133—134°. Mit Eisenchlorid giebt sie, wie die Salicylsäure und alle nach Kolbe's Reaction dargestellten Oxysäuren, eine blaue Farbreaction.

Durch oxydirende Agentien haben wir bis jetzt, ausser Oxalsäure, weder aus Carrol noch aus Carvacrol wohlcharakterisirte Produkte erhalten können. Wird das Carvacrol (Oxycymol) anhaltend mit Kalihydrat geschmolzen, so entstehen zwei Säuren, die stark an die beiden Säuren erinnern, welche Fleisch²⁾ durch Schmelzen der bei Oxydation des Thiocymols entstehenden Sulfotoluylsäure mit Kali erhielt; die Bildung einer Oxytoluylsäure und einer Oxyterephtalsäure könnte in der That durch normale Reactionen erfolgen.

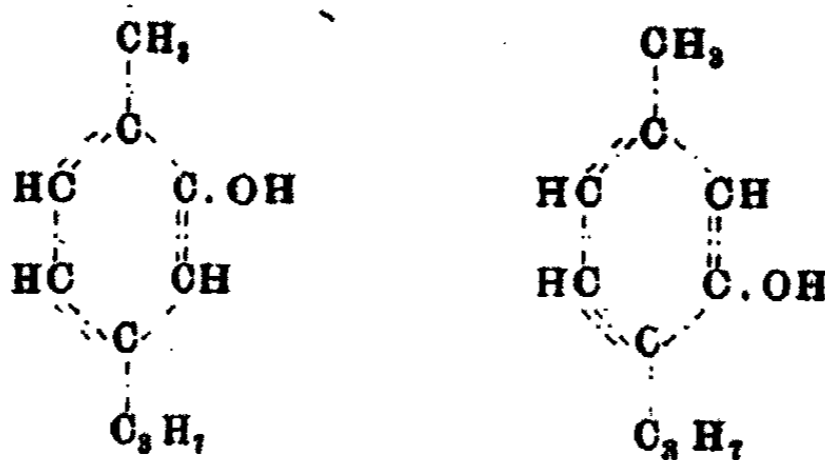
Von Phosphorsuperchlorid wird das Oxycymol (Carvacrol) in der-

¹⁾ Vgl. Fittica, diese Berichte VI, 388.

²⁾ Diese Berichte VI, 481.

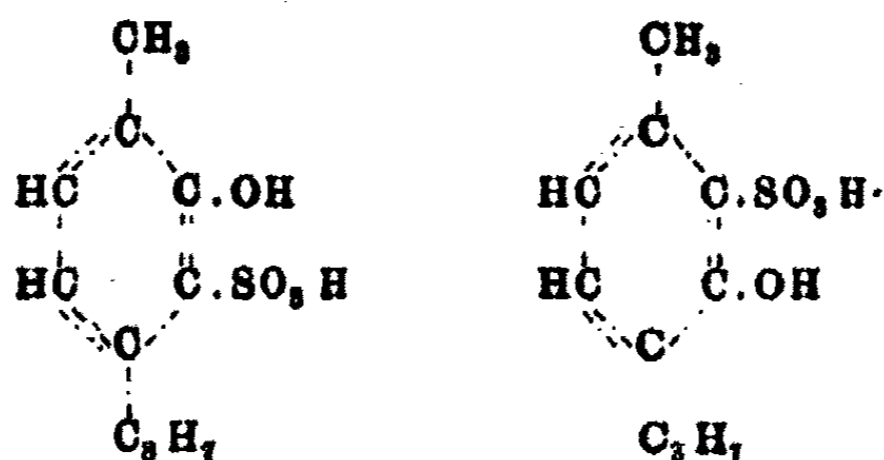
selben Weise angegriffen wie die einfacheren Phenole; aus einem Mol. wird Chloreymol erzeugt, während drei weitere Moleküle mit dem gebildeten Phosphoroxychlorid einen bei hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung flüchtigen, festen und krystallisirbaren Phosphorsäureäther erzeugen. Bei Ausführung dieser Reaction haben wir selbstverständlich auf 4 Mol. Oxycymol nur 1 Mol. Phosphorsuperchlorid verwendet und auch die Anwendung von Phosphoroxychlorid als Verdünnungsmittel vermieden und wohl deshalb glattere Resultate erzielt als diejenigen, zu welchen Carstanjen¹⁾ bei entsprechender Behandlung des isomeren Thymols gelangt war. Das Chloreymol siedet bei 214°; es liefert bei der Oxydation eine bei 184—186° schmelzende Monochlortoluylsäure. Ein weiteres Studium dieser und der entsprechenden bromhaltigen Säure und ein Vergleichen mit den in anderer Weise dargestellten substituirten Toluylsäuren verspricht, ebenso wie ein näheres Studium der verschiedenen Kresole, über die Stellung der Hydroxyle in dem Thymol und dem isomeren Carvacrol Aufschluss zu geben.

Die Sulfosäure des Oxycymols (Carvacrols) ist fest und krystallisirbar; auch ihre Salze können, und zum Theil schön krystallisirt erhalten werden. Wird diese Sulfosäure mit Braunstein (oder Kaliumchromat) und verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so destilliren mit den Wasserdämpfen reichliche Mengen von Thymoöl über. Das so entstehende Thymochinon ist identisch mit dem aus Thymol dargestellten, es schmilzt bei 46°, liefert ein bei 139—140° schmelzendes Hydrochinon u. s. w. Diese Identität der aus den beiden isomeren Oxycymolen: Thymol und Carvacrol entstehenden Chinone könnte auf den ersten Blick auffallend erscheinen; sie erklärt sich indessen leicht und war sogar im Voraus erwartet worden. Die beiden von demselben Cymol sich herleitenden Oxycymole können durch folgende Formeln ausgedrückt werden:



Die aus ihnen entstehenden Sulfosäuren sind, aller Wahrscheinlichkeit nach, wenigstens in der Hauptmenge so zusammengesetzt:

¹⁾ Journ. f. pr. Chemie CXI, 64.



Wenn jetzt durch Oxydation an die Stelle des Schwefelsäurerestes Sauerstoff gebracht wird, so muss aus beiden dasselbe Chinon entstehen¹⁾.

Die Bildung desselben Cymochinons aus den beiden isomeren Oxycymolen gestattet nun weiter nicht uninteressante Schlüsse auf die Constitution des Cymochinons und wohl aller Chinone. Wenn man nämlich zunächst von der jetzt gebräuchlichen Benzolformel und dann weiter von der Ansicht ausgeht, die Terephtalsäure und die gewöhnliche Toluylsäure seien 1, 4, so ergibt sich, dass im Cymochinon und dem Hydrocymochinon die beiden Sauerstoffatome sich sicher nicht in der 1, 3-Stellung befinden, denn so könnte nie eine Identität der Cymochinone von verschiedener Herkunft erreicht werden. Will man also allen Chinonen eine ähnliche Constitution zuschreiben, so folgt, dass auch für das gewöhnliche Chinon und Hydrochinon die 1, 3 Stellung, welche dermalen von vielen Chemikern, die über die Ortsfrage geschrieben haben, für die wahrscheinlichste gehalten wird, ausgeschlossen ist. Es bliebe also für die Chinone noch die Wahl zwischen den Stellungen 1, 2 und 1, 4. Soll endlich, gewisser Bildungsweisen wegen, so wie es jetzt von den meisten Chemikern geschieht, dem Resorcin die Stellung 1, 4 zugeschrieben werden, was jedoch mit Sicherheit nicht nachgewiesen ist, so müsste für das Hydrochinon die Stellung 1, 2 angenommen werden.

Ueber weitere Versuche, die wir mit dem Carvol und auch mit dem Carven angestellt haben, werden wir später berichten. Sollte das Carvol, nach der in einer früheren Mittheilung schon ausgesprochenen Vermuthung, dem Aethylperoxyd ähnlich constituirt sein, so stünde es gewissermassen in der Mitte zwischen dem Caryacrol

¹⁾ Es mag bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam gemacht werden, dass die Bildung geringer Mengen von Chinon bei der Oxydation des Phenols nicht grade besonders auffallend ist; man darf annehmen, dass durch die Schwefelsäure zunächst Phenolsulfosäure erzeugt wird, die dann zur Bildung des Chinons Veranlassung giebt. Dadurch erscheint es jedoch wahrscheinlich, dass wenigstens kleine Mengen der in die Hydrochinonreihe gehörigen Sulfonsäure gebildet werden. In ähnlicher Weise lässt sich wohl auch das Auftreten von Chinon bei Oxydation von manchen Benzolbivalenten erklären, welche nicht in die Chinonreihe gehören.

und dem Thymol; es wäre Hoffnung vorhanden, es auch in Thymol umzuwandeln und die beiden isomeren Oxycymole in einander überzuführen.

298. J. de Santos e Silva: Ueber die Brom-camphocarbonsäure. (Aus dem chem. Institut der Universität Bonn; mitgetheilt von Aug. Kekulé.)

Baubigny¹⁾ hat vor einigen Jahren gezeigt, dass der Campher, wenn er in siedender Toluollösung mit Natrium behandelt wird, eine höchst eigenthümliche Umwandlung erfährt. Aus einem Theil entsteht ein Natriumsubstitutionsproduct, während ein anderer Theil zu Borneol, resp. der Natriumverbindung des Borneol reducirt wird. Behandelt man das entstehende Magma mit Kohlensäure, so werden zwei Natronsalze gebildet: das leicht zersetzbare Salz der Borneol-Kohlensäure und das beständigere Salz der Camphocarbonsäure. Man kann so leicht Borneol darstellen und ausserdem die durch eine wahre Synthese gebildete Camphocarbonsäure, die zum Campher in derselben Beziehung steht wie die Benzoesäure zum Benzol, und deren Bildung völlig der von Kolbe aufgefundenen Synthese der Salicylsäure entspricht.

Es schien mir von Interesse, einige Abkömmlinge dieser seither nicht weiter bearbeiteten Camphocarbonsäure näher zu untersuchen. In Betreff der Camphocarbonsäure selbst bemerke ich nur, dass die wässrige Flüssigkeit, aus welcher das Borneol durch mehrtägiges Stehen sich vollständig abgeschieden hat, nach Zusatz von Salzsäure die Camphocarbonsäure direkt nur absetzt, wenn sie sehr concentrirt ist, dass aber verdünntere Lösungen die Camphocarbonsäure erst bei längerem Stehen abscheidet, dann aber in grossen zu Gruppen vereinigten Krystallen. Eindampfen der wässrigen Lösung der Camphocarbonsäure ist zu vermeiden, aber die Säure kann der wässrigen Lösung durch Aether entzogen werden. Den Schmelzpunkt der Camphocarbonsäure fand ich bei 118—119°; dabei tritt jedoch Zersetzung in Campher und Kohlensäure ein.

Brom wirkt energisch und unter Entwicklung von Bromwasserstoff auf Camphocarbonsäure ein. Wenn die Masse sich erwärmt, so findet Zersetzung und Kohlensäureentwicklung statt; vermeidet man dagegen durch Abkühlen jede Temperaturerhöhung, so entweicht nur Bromwasserstoff. Wendet man auf 1 Mol. Camphocarbonsäure etwas mehr als 1 Mol. Brom an, so wird ein beim Stehen krystallinisch werdendes gelbliches Produkt erhalten, welches sich vollständig in verdünnter Kali- oder Natronlauge löst. Salzsäure fällt aus dieser Lösung

¹⁾ Ann. chim. phys. [IV] XIX, 221.

ein völlig weisses krystallinisches Pulver; ist die Lösung verdünnt, so entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit, ist aber dann besser krystallisirt. Der so erhaltene Körper ist nach mehreren übereinstimmenden Analysen Monobromcamphocarbonsäure:



er schmilzt im Glasfaden bei 109—110°.

Die Bromcamphocarbonsäure ist in Alkohol und Aether sehr löslich, von Wasser wird sie nur wenig gelöst. Sie zerfällt ausnehmend leicht in Kohlensäure und Monobromcampher. Die trockne Säure erleidet diese Zersetzung schon beim Erhitzen auf 65°; eine Lösung in Alkohol oder in wässrigem Alkohol wird beim Kochen leicht und vollständig zerlegt; bei gewöhnlicher Temperatur kann die Säure unverändert aufbewahrt werden. Der bei dieser Zersetzung entstehende Monobromcampher ist mehrfach analysirt worden; er krystallisirt leicht aus wässrigem Alkohol, schmilzt bei 76° und stimmt in allen Eigenschaften mit dem bekannten Monobromcampher überein.

Auch die Salze der Bromcamphersäure sind sehr wenig beständig. Löst man die Säure in Barytwasser, so scheidet sich beim Kochen direct kohlen-saurer Baryt aus; Lösungen in Alkalien zerfallen schon beim freiwilligen Verdunsten über Schwefelsäure; der Verdunstungsrückstand besteht aus kohlen-saurem Salz und Bromcampher. Trotz dieser leichten Zersetzbarkeit ist es mir doch gelungen, einige monobromcamphersaure Salze in krystallisirtem und zur Analyse geeignetem Zustand zu erhalten. Schüttelt man nämlich überschüssige Bromcamphersäure mit wässrigem Ammoniak und giesst man die abfiltrirte, stets alkalisch reagirende Flüssigkeit in eine heisse Lösung von essig-saurem Baryt, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, dessen Baryumgehalt nahezu mit der Formel $(C_{10}H_{14}BrO_3)_2Ba$ übereinstimmt. Das in derselben Weise dargestellte krystallinische Silber-salz entspricht der Formel: $C_{10}H_{14}BrO_3Ag$. Beide Salze werden reiner und besser krystallisirt erhalten, wenn die Lösungen des essig-sauren Baryt's und des salpetersauren Silbers verdünnter und kalt in Anwendung gebracht werden. Die Flüssigkeiten bleiben dann anfangs klar, aber beim Stehen und namentlich beim Kratzen an der Gefässwand setzen sich die betreffenden Salze als grösser krystallinische Niederschläge ab.

Versuche zur Darstellung der Jodcamphocarbonsäure und der Nitrocamphersäure, durch deren Zersetzung jodirter und nitrirter Campher entstehen könnten, sind bis jetzt nicht abgeschlossen.

299. W. Carleton Williams: Ueber Terebinsäure und Pyroterebinsäure.

(Aus dem chem. Institut der Universität Bonn, mitgeteilt von Aug. Kekulé.)

(Eingegangen am 7. August.)

Aus dem Terpentinöl entsteht bekanntlich durch Oxydation mit Salpetersäure Terebinsäure, aus dieser durch Austritt von Kohlensäure Pyroterebinsäure. Da aus der Constitution dieser beiden Säuren offenbar Schlüsse auf die Constitution des Terpentinöls selbst gezogen werden können, so habe ich es für geeignet gehalten, diese Zersetzungsprodukte des Terpentinöls näher zu untersuchen.

Die Produkte der Einwirkung von Salpetersäure auf Terpentinöl sind von Bromeis¹⁾, Ravourdin²⁾ Caillot³⁾ und in neuerer Zeit wieder von Svanberg und Eckmann⁴⁾ untersucht worden. Die Resultate dieser Beobachter weichen wesentlich von einander ab, was vielleicht darin seinen Grund hat, dass das Terpentinöl nicht immer rein und frei von Verfälschung gewesen ist. Das zu meinen Versuchen angewandte Terpentinöl war stets durch wiederholte Rektifikation möglichst gereinigt. Nach zahlreichen Versuchen fand ich zur Darstellung der Terebinsäure die folgende Methode am geeignetsten: 200 Grm. Terpentinöl werden allmählig mit 800 Grm. Salpetersäure vom sp. Gew. 1.25 versetzt und auf 80° erwärmt; wenn die Einwirkung beendet ist, so erhitzt man noch 24 Stunden im Wasserbade, indem man portionsweise so lange Salpetersäure von 1.4 sp Gew. zufüllt, bis das Anfangs gebildete Harz durch weitere Oxydation verschwindet, dann wird auf $\frac{1}{3}$ des Volums eingedampft und Wasser zugesetzt. Der flockige gelbe Niederschlag soll nach Caillot Terephtalsäure und Terebinsäure enthalten. Svanberg und Eckmann ziehen das Auftreten von Terephtalsäure in Zweifel, während Hofmann⁵⁾ geringe Mengen von Insolinsäure (Terephtalsäure) beobachtet hat. Obgleich ich genau nach Caillot's Vorschrift verfuhr, konnte ich in dem aus 200 Grm. Terpentinöl erhaltenen Niederschlag keine Terephtalsäure auffinden. Die eingedampfte Flüssigkeit setzt dann beim Stehen Krystalle von Terebinsäure und saurem oxalsaurem Ammoniak ab. Beide können durch wiederholte Krystallisation getrennt werden, oder auch dadurch, dass man die Oxalsäure mit essigsaurem Blei ausfällt. Für die reine Terebinsäure fand ich den Schmelzpunkt 175°, während Caillot 168° angiebt.

Man erinnert sich, dass die Terebinsäure nach Svanberg's und

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. XXXVII, 297.

²⁾ ibid. LII, 392.

³⁾ Ann. Chim. Phys. (8) XXI, 27.

⁴⁾ Journ. f. Chem. LXVI, 219 und Limpricht's Lehrbuch p. 1016.

⁵⁾ Ann. Chem. Pharm. XCVII, 209.

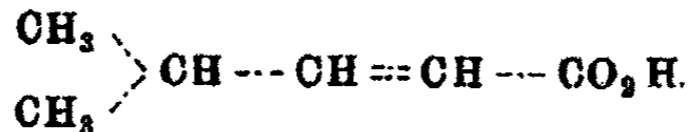
Eckmann's Angaben die bemerkenswerthe Eigenschaft besitzt, ausser den terebinsauren Salzen: $C_7H_9MO_4$ auch noch die sog. diaterebinsauren Salze: $C_7H_{10}M_2O_5$ zu erzeugen. Ich kann diese Angaben, so auffallend sie auch sind, nur bestätigen. Durch Auflösen von kohlsaurem Baryt in der Säure und Verdampfen erhielt ich den nicht krystallisirbaren terebinsauren Baryt: $(C_7H_9O_4)_2Ba + 2H_2O$, durch Kochen mit Barytwasser, Entfernen des überschüssigen Baryt's durch Kohlensäure und Fällten durch Alcohol den krystallinischen diaterebinsauren Baryt: $C_7H_{10}BaO_5 + 3H_2O$. Das terebinsaure Silber: $C_7H_9AgO_4$ scheidet sich in Krystallen aus, wenn eine durch Lösen von Silbercarbonat in der Säure dargestellte Lösung verdunstet oder nach dem Eindampfen erkaltet. Das diaterebinsaure Silber: $C_7H_{10}Ag_2O_5$ erhält man als krystallinischen Niederschlag aus dem diaterebinsauren Baryt. Durch Verdunsten der Mutterlauge, aus welcher sich das terebinsaure Silber abgesetzt hatte, erhielt ich ausserdem ein krystallisirtes Silbersalz von der Formel: $C_7H_9AgO_4 + C_7H_{12}O_3$, welches bei 110° kein Wasser verliert.

Die Pyroterebinsäure wurde von Rabourdin entdeckt; er erhielt sie durch trockne Destillation der Terebinsäure. Chautard¹⁾ zeigte, dass sie in die Reihe der Acrylsäure gehört, insofern sie beim Schmelzen mit Kali Essigsäure und Buttersäure erzeugt. Welche Buttersäure dabei gebildet wird, war seither nicht festgestellt.

Die Ausbeute an Pyroterebinsäure ist fast quantitativ. Die reine Säure siedet bei 210° . Das Silbersalz, durch doppelte Zersetzung aus dem Ammoniumsalz dargestellt und durch Krystallisation gereinigt, entsprach der Formel: $C_6H_9AgO_3$; das leicht lösliche, in Blättchen krystallisirte Barymsalz der Formel: $(C_6H_9O_2)_2Ba + 5H_2O$. Mit Brom vereinigt sich die Pyroterebinsäure direct zu einer Substanz, welche, wengleich schwierig, krystallisirt erhalten werden kann, und die nach einer Brombestimmung als Dibromcapronsäure anzusehen ist: $C_6H_{10}Br_2O_2$. Durch Einwirkung von Natriumamalgam wird diese Verbindung wieder in Pyroterebinsäure übergeführt. Danach war wenig Hoffnung vorhanden, die Pyroterebinsäure selbst durch Natriumamalgam zu Capronsäure zu reduciren, ich habe den Versuch trotzdem angestellt, aber ohne Resultat. Ich habe dann die Pyroterebinsäure mit starker Jodwasserstoffsäure zu reduciren versucht. In der That entstand eine flüchtige Säure, die den charakteristischen Geruch der Capronsäure besitzt, und in deren Silbersalz 48.36 pCt. Ag gefunden wurde, während die Formel: $C_6H_{11}AgO_2$ 48.43 pCt. verlangt. Durch Erhitzen von Pyroterebinsäure mit Bromwasserstoff erhielt ich kleine Mengen einer krystallisirten Verbindung, leider zu wenig, um eine Analyse ausführen zu können.

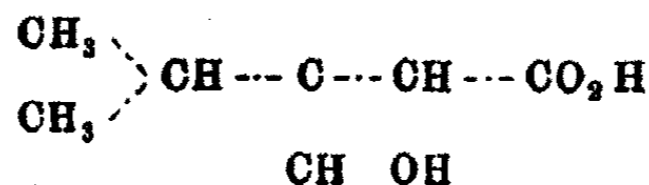
¹⁾ Ann. Pharm. XXVIII, 192.

Die Spaltungsprodukte der Pyroterebinsäure beim Schmelzen mit Kali wurden besonders sorgfältig untersucht. Die Schmelze wurde mit Schwefelsäure übersättigt und mit Wasserdampf destillirt; die Hälfte des Destillats wurde mit kohlensaurem Kalk gesättigt, die andere Hälfte zugefügt und wieder destillirt. Im Rückstand blieb ein krystallisirendes Calciumsalz, aus welchem durch doppelte Zersetzung ein Silbersalz dargestellt wurde; es zeigte die Form des essigsauren Silbers und enthielt 64.68 pCt. Ag. Die überdestillirte Buttersäure wurde zunächst in das Kalksalz umgewandelt. Dieses zeigte sich in heissem Wasser löslicher als in kaltem und gab verwitternde Krystalle mit 4 Mol. Krystallwasser (gefunden 29,60 pCt. bei 100°). Der Calciumgehalt wurde zu 13.57 pCt. gefunden. Das durch doppelte Zersetzung dargestellte Silbersalz bildete glänzende Blättchen; es enthielt 55.40 pCt. Ag. Diese Resultate machen es unzweifelhaft, dass bei der durch Kali ausgeführten Spaltung der Pyroterebinsäure neben Essigsäure Isobuttersäure entsteht. Eine entsprechende Spaltung tritt auch beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure ein, nur wird neben Isobuttersäure Oxalsäure gebildet. Durch diese Zersetzung darf man es als nachgewiesen ansehen, dass der Pyroterebinsäure die folgende Formel zukommt:



Aus dieser Constitution der Pyroterebinsäure die der Terebinsäure selbst herzuleiten dürfte schwer sein, und da das Terpentinöl zunächst Terebinsäure liefert, so kann auch ein directer Schluss auf seine Constitution aus derjenigen der Pyroterebinsäure nicht gezogen werden; man könnte höchstens die Ansicht für berechtigt halten, das Isopropyl der Pyroterebinsäure stamme aus dem Terpentinöl selbst und sei als solches schon in diesem enthalten.

Ueber die Constitution der Terebinsäure sich eine Ansicht zu bilden, ist, wie eben angedeutet, schwer. Da sie bei der Formel $\text{C}_7 \text{H}_{10} \text{O}_4$ eine einbasische Säure ist, so können wohl kaum zwei Carboxylgruppen in ihr angenommen werden, es liegt also zunächst nahe in ihr, etwa wie in den Aldehyden, die Gruppe $\text{---} \text{CO} \text{H}$ und ausserdem den Wasserrest, oder auch neben dem Wasserrest das Carbonyl der Acetone: $\text{---} \text{CO} \text{---}$, anzunehmen. In beiden Fällen könnte zur Noth der Austritt von CO_2 gedeutet werden; aber die Eigenschaft der Terebinsäure, auch die sog. diaterebinsauren Salze zu bilden, bliebe unerklärt. Die Annahme, die Terebinsäure sei nach der Formel:



constituirt, würde die bekannten Thatsachen noch am besten zu interpretiren gestatten; aber eine solche Formel ermangelt zu sehr der Analogie, um ohne experimentellen Beweis angenommen werden zu können. Leider haben alle Versuche, die bis jetzt mit der Terebinsäure angestellt worden sind, entweder zu negativen Resultaten oder wenigstens zu Resultaten geführt, aus welchen bestimmte Schlüsse nicht gezogen werden können.

Die Terebinsäure wird weder durch Einwirkung von Natriumamalgam, noch durch Behandeln mit Zink und verdünnter Schwefelsäure verändert. Von Salpetersäure wird sie nicht angegriffen; ebenso wenig von Chromsäure. Ein Oxydationsgemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure wirkt oxydirend und erzeugt neben Kohlensäure auch Essigsäure; dieselben Produkte entstehen auch bei Einwirkung von übermangansaurem Kali. Durch schmelzendes Kali wird unter Wasserstoffentwicklung ebenfalls Essigsäure gebildet, während andere Produkte mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden könnten.

Kocht man Terebinsäure mit Wasser und Silberoxyd, so wird nur terebinsaures Silber: $C_7H_9AgO_4$ gebildet, nicht etwa diaterebinsaures Salz; es tritt keine Reduction des Silbers ein und die Terebinsäure wird nicht oxydirt. Dies spricht gegen die Annahme, dass die Aldehydgruppe $-COH$ in der Terebinsäure enthalten sei, eine Annahme, die übrigens auch deshalb unwahrscheinlich erscheint, weil die Terebinsäure das Produkt einer lang andauernden Behandlung mit Salpetersäure ist, und weil sie von Salpetersäure nicht weiter verändert wird.

In der Hoffnung, so Aufschluss über die Form zu erhalten, in welcher die beiden Sauerstoffatome in der Terebinsäure enthalten sind, wurde die Säure mit Phosphorsuperchlorid behandelt. Auf 1 Mol. Terebinsäure wurden etwas mehr als 2 Mol. Phosphorsuperchlorid angewandt und das Gewicht bis zum Schmelzen erhitzt. Das Produkt wurde zur Zerstörung der Chlorverbindungen des Phosphors in Eiswasser gegossen, und es wurde so ein schweres Oel erhalten, welches von kaltem Wasser nur sehr langsam, von siedendem aber leicht zerlegt wird. Es liefert so eine völlig weisse, in Wasser sehr lösliche, aber krystallisirbare Säure, die nach dem Umkrystallisiren bei $189.5-190^\circ$ schmilzt. Die Analyse ergab, dass diese Säure Monochlorterebinsäure: $C_7H_9ClO_4$ ist. Ihre Salze sehen denen der Terebinsäure sehr ähnlich; das Bleisalz ist nach der Formel: $(C_7H_9ClO_4)_2Pb + 3H_2O$ zusammengesetzt; es verliert bei 100° zwei Mol. Krystallwasser. Beim Kochen mit Barythydrat erzeugt die gechlorte Säure ein dem diaterebinsauren Baryt entsprechendes Barytsalz: $C_7H_9ClBaO_4 + H_2O$. Von Natriumamalgam wird die Chlorterebinsäure zurückverwandelt. Die Bildung dieser gechlorten Säure musste, da die Behandlung mit Phosphorchlorid bei verhältnissmässig

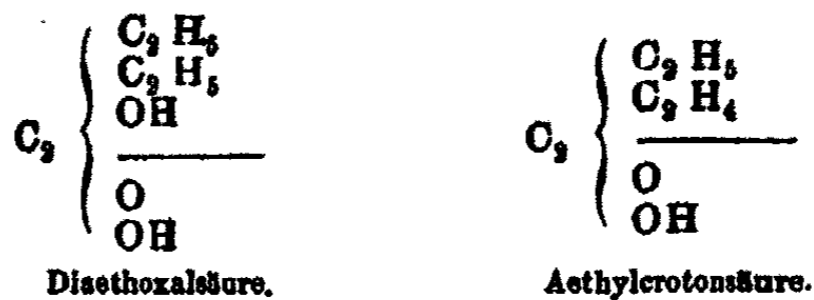
niederer Temperatur ausgeführt worden war, etwas auffällig erscheinen, und es wurde daher bei einer zweiten Operation das gebildete Chlorid im luftverdünnten Raum destillirt. Die zuerst übergehenden, bei der Rektifikation zwischen 78—80° siedenden Antheile bestanden aus Phosphortrichlorid; es war also jetzt einleuchtend, dass das Phosphor-superchlorid substituierend gewirkt hatte. Das bei der Destillation im Vacuum bei hoher Temperatur siedende Oel gab, obgleich nicht völlig rein, bei einer Chlorbestimmung Zahlen, welche jedenfalls zeigen, dass es 2 Atome Chlor enthält. Diese Einwirkung des Chlorphosphors zeigt wiederum, dass die Terebinsäure nicht wohl als Dicarbonsäure angesehen werden kann, sie hätte dann ein Anhydrid oder ein Dichlorid liefern sollen; sie spricht aber auch nicht grade zu Gunsten der Annahme, dass Hydroxyl, oder dass die Aldehyd- oder Acetongruppe in der Terebinsäure enthalten sei. Die beiden Sauerstoffatome scheinen vielmehr mit bemerkenswerther Festigkeit von Kohlenstoff gebunden zu sein.

300. W. Petrieff: Ueber die Aethylcrotonsäure.

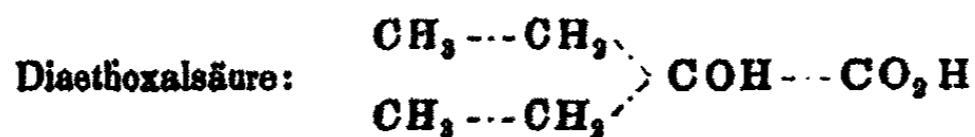
(Aus dem chem. Institut der Universität Bonn, mitgetheilt von Aug. Kekulé.)

(Eingegangen am 7. August.)

In ihrer bewundernswürdigen Arbeit über die Säuren der Acrylsäurereihe beschreiben Frankland und Duppa¹⁾ eine mit der Pyroterebinsäure isomere Säure, die sie als Aethylcrotonsäure bezeichnen. Dieselbe Säure ist auch unter Geuther's Leitung von Wackenroder²⁾ bearbeitet worden. Frankland und Duppa stellen die Aethylcrotonsäure und die Diaethoxalsäure, aus welcher sie entsteht, durch folgende Formeln dar:



Nach der jetzt gebräuchlichen Schreibweise können beide Säuren durch die folgenden Formeln ausgedrückt werden:

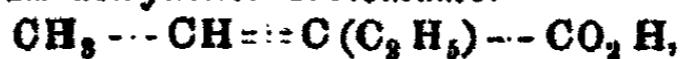


¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXXXVI, 1.

²⁾ Jahresb. 1867, 453.



Die Bildung der Aethylcrotonsäure lässt kaum einen Zweifel darüber, dass ihr wirklich diese Constitution zukommt; die Säure erscheint also allerdings als aethylisirte Crotonsäure:



aber man kann auch sagen, sie sei eine Isosäure aus der Reihe der Acrylsäure mit doppelter Bindung grade an der Verzweigungsstelle.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat spaltet sich die Aethylcrotonsäure, wie Frankland und Duppa schon fanden, in Essigsäure und Buttersäure. Welche Buttersäure dabei gebildet wird, ist bis jetzt nicht festgestellt worden, erscheint aber, nachdem Williams¹⁾ gezeigt hat, dass die isomere Pyroterebinsäure Isobuttersäure liefert, von einigem Interesse.

Die Aethylcrotonsäure wurde genau in der von Frankland und Duppa angegebenen Weise dargestellt, und kann ich in Betreff der Darstellung und der Eigenschaften der Säure alle Angaben dieser Chemiker bestätigen. Die beim Schmelzen mit Kalihydrat entstehenden Säuren wurden in der bekannten Weise getrennt, die mit Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Säuren wurden mit Wasserdampf völlig abdestillirt; die Hälfte des Destillats wurde mit kohlensaurem Kalk gesättigt, die andere Hälfte zugefügt und wieder destillirt. Das aus dem Rückstand dargestellte Silbersalz hatte das Ansehen des essigsauren Silbers und gab 64.4 pCt. Ag.

Aus der destillirten Säure wurde zunächst das Kalksalz dargestellt; nach hinlänglichem Eindampfen schied es sich aus der heissen Flüssigkeit in Form glänzender Blättchen aus, die 7.5 pCt. Krystallwasser ergaben. Das aus diesem Kalksalz dargestellte Silbersalz bildete glänzende Schuppen; es enthielt kein Krystallwasser und gab: 24.7 pCt. C., 3.8 pCt. H. und 55.4 pCt. Ag. Danach ist es unzweifelhaft, dass bei der Spaltung der Aethylcrotonsäure durch schmelzendes Kali neben Essigsäure Buttersäure und zwar Normal-Buttersäure gebildet wird.

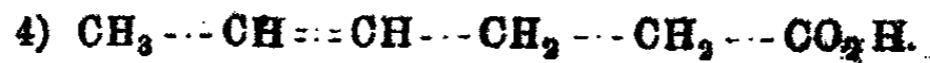
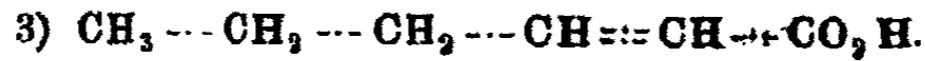
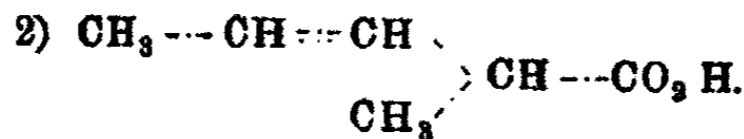
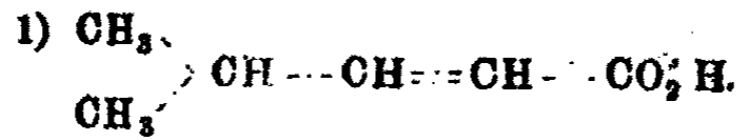
In Betreff der Löslichkeit und des Krystallwassergehalts des normal-buttersauren Kalks habe ich bei der Gelegenheit einige Beobachtungen gemacht, die ich hier kurz anführen will. Während des Eindampfens schied sich aus der concentrirten und heissen Lösung das oben erwähnte Salz in glänzenden Blättchen aus, die in trockenem Zustand auf Wasser rotiren und sich beim Erkalten in der Mutterlauge fast völlig wieder lösen. Der Krystallwassergehalt, der jedoch erst bestimmt wurde, nachdem das Salz zwei Tage gelegen hatte,

¹⁾ Vgl. die vorhergehende Mittheilung.

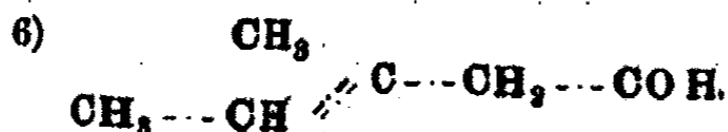
entspricht der Formel: $(C_4 H_7 O_3)_2 Ca + H_2 O$ (gefunden: 7.5 pCt., berechnet 7.8 pCt.). Die von diesem Salz heiss abgegossene Mutterlauge setzte beim längeren Stehen Krystalle ab, bisweilen Blättchen, bisweilen zu Warzen vereinigte Nadeln. Das so erhaltene Salz löste sich beim Erwärmen in der Mutterlauge anfangs wieder auf, schied sich aber beim anhaltenden Erwärmen wieder ab. Nur zwischen Papier gepresst, so dass die Annahme von anhaftender Feuchtigkeit nicht völlig ausgeschlossen ist, gab es 27.7 pCt. Wasser; nachdem es einen Tag an der Luft gelegen hatte, gab es 15.5 pCt., nach drei Tagen 15.2 pCt. Wasser (2 Mol. $H_2 O$ verlangen 14.4 pCt., 4 Mol. 25.2 pCt. Wasser. Ein aus diesem Kalksalz dargestelltes Silbersalz gab 55.26 pCt. Ag. Es scheint demnach, als existire der normalbuttersaure Kalk mit verschiedenem Krystallwasser und besässe dann verschiedene Löslichkeit¹⁾. Ich beabsichtige diese Beobachtungen durch Versuche mit grösserer Menge von Normalbuttersäure zu kontrolliren.

Die Spaltung der Aethylcrotonsäure in Essigsäure und Normalbuttersäure beweist von Neuem die Richtigkeit der oben mitgetheilten Formel, die schon aus der Bildungweise hergeleitet worden war; aber diese Spaltung zeigt ausserdem, dass die Gesetzmässigkeiten, welche man für die Spaltung der Säuren aus der Acrylsäurereihe beobachtet hat, auch auf verhältnissmässig complicirte Fälle anwendbar sind.

Schliesslich dürfte es vielleicht nicht ohne Interesse sein, die Formeln derjenigen nach der Formel: $C^6 H^{10} O^2$ zusammengesetzten Säuren aus der Acrylsäurereihe zusammenzustellen, welche bei der Spaltung Essigsäure und eine der beiden Buttersäuren liefern. Den jetzt herrschenden Ansichten nach sind sechs solche Säuren möglich, von welchen zwei Isobuttersäure, vier andere dagegen Normalbuttersäure liefern müssen:



¹⁾ Vgl. Grützweig, Ann. Chem. Pharm. OLXII, 208.



Die erste Formel kommt der Pyrotarebinsäure, die fünfte der Aethylcrotonsäure zu. Die vier anderen Säuren bleiben noch aufzufinden, wenn nicht vielleicht die Hydrosorbinsäure eine derselben ist, was deshalb vorläufig nicht angenommen werden kann, weil Fittig und Barringer ¹⁾ angeben, sie liefern beim Schmelzen mit Kali zwar Bittersäure, aber auffallender Weise keine Essigsäure.

301. H. Roemer: Ueber Derivate des normalen Propylalkohols.
(Zweite Mittheilung aus dem Berliner Universitäts-Laboratorium OLXXVII.)
(Eingegangen am 7. August.)

Zur Gewinnung des Tripropylamins im Zustande der Reinheit wurde das salzsaure Salz durch Natronlauge zersetzt, die auf der Flüssigkeit schwimmende Base abgehoben und mit Kalihydrat getrocknet. Ihr Siedepunkt lag bei 144—146°. Sie stellt eine farblose Flüssigkeit dar, von viel geringerem ammoniakalischen Geruch als das Monopropylamin und ist weit weniger als dieses im Wasser löslich.

Kohlensäurederivate.

Phosgenas wirkt auf den Propylalkohol mit derselben Leichtigkeit wie auf den Aethylalkohol ein. Das Produkt wurde zur Entfernung des etwa unzersetzten Alkohols und der gebildeten Salzsäure mit Wasser gewaschen und schnell über Chlorcalcium getrocknet. Der Siedepunkt lag in weiten Grenzen etwa von 90—160°. Eine Reinigung durch Fractioniren ist nicht ausführbar, da sich der Chlorkohlensäurepropyläther bei der Destillation leicht zersetzt. Der grösste Theil des Rohprodukts geht bei 120—130° über und ist als fast reiner Chlorkohlensäurepropyläther anzusprechen. Er ist eine stechend riechende, die Augen stark angreifende Flüssigkeit, schwerer als Wasser und mit grüner Flamme brennbar. Eine Chlorbestimmung durch Titriren mit Silberlösung gab folgende, der Formel $\text{CO} \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{C}_3 \text{H}_7 \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ entsprechende Werthe:

Theorie.	Versuch.
28.98 pCt. Cl	27.89 pCt.

Der über 130° übergehende Theil der Flüssigkeit wurde mit

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CLXI, 816.

wässrigem Ammoniak versetzt, wobei eine starke Wärmeentwicklung eintrat, die sich bis zum Sieden der ganzen Masse steigerte. Nach dem Erkalten fand sich auf dem Boden des Gefässes der nicht angegriffene Theil des ursprünglichen Rohprodukts. Derselbe bestand zum grössten Theil aus Kohlensäurepropyläther, gemengt mit Chlorkohlensäurepropyläther und chlorhaltigen Zersetzungsprodukten des letzteren. Durch längeres Stehenlassen mit Wasser konnte letzterer schliesslich fast ganz in Kohlensäureäther übergeführt werden.

Als Methode zur Gewinnung des Kohlensäureäthers kann jedoch dieser Weg nicht angesehen werden, zumal da der Aether in dem dann salzsäurehaltigen Wasser nicht ganz unlöslich ist.

Zur Reindarstellung des Kohlensäurepropyläthers lässt man am besten eine ätherische Lösung von Chlorkohlensäurepropyläther auf Natriumpropylalkoholat tropfen. Unter, selbst bei bedeutender Verdünnung, noch starker Wärmeentwicklung scheidet sich Chlornatrium aus. Das Filtrat wird zur Entfernung des Aethers aus dem Wasserbade destillirt, der Rückstand zur Entfernung von etwa überschüssigem Alkohol zu wiederholten Malen mit Wasser gewaschen und dann über Chlorealcium getrocknet. Man erhält so eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, leichter als Wasser, mit rein blauer Flamme brennend. Ihr Siedepunkt liegt bei 160—165°.

Die Analyse des so gewonnenen Kohlensäurepropyläthers,

$\text{CO} \begin{cases} \text{OC}_3\text{H}_7 \\ \text{OC}_3\text{H}_7 \end{cases}$ gab folgende Resultate:

Theorie.	Versuch.
57.53 pCt. C	57.14 C
9.59 pCt. H	9.56 H.

Zur Darstellung von Propylcarbaminsäureäther aus dem Chlorkohlensäureäther wurde letzterer mit wässrigem Ammoniak versetzt und die resultirende Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen. Bereits nach einem Tage hatten sich prächtige, zolllange farblose Prismen des Urethans gebildet, welche in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser etwas schwerer löslich waren. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 50°, übereinstimmend mit der Angabe von Cahours¹⁾, der diesen Körper aus Harnstoff und Propylalkohol dargestellt hat.

Die Reinheit des Körpers ergab sich aus folgenden der Formel

$\text{CO} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{OC}_3\text{H}_7 \end{matrix}$ entsprechenden analytischen Zahlen.

Theorie.	Versuch.
46.60 pCt. C	46.75 C
8.37 pCt. H	9.27 H.

¹⁾ Comptes rendus 1878, pag. 1982.

Behufs Darstellung eines gemischten Carbaminsäureäthers wurde eine ätherische Lösung von Anilin mit einer äquivalenten Menge Chlorkohlensäureäther vermischt. Die ätherische Flüssigkeit wurde von dem gebildeten Chlorammonium abgegossen, mit verdünnter Salzsäure gewaschen und der flüssige Rückstand schliesslich zur Entfernung allen Wassers längere Zeit auf 120° erhitzt. Als trotz wochenlangen Wartens diese Flüssigkeit nicht erstarrte, wurde sie der Destillation unterworfen. Letztere erfolgte bei 240—260°, und das Destillat erstarrte theilweise im Kühler zu einem Brei zarter Nadeln. Diese wurden abgepresst, aus Alkohol, in welchem sie sich viel leichter als in Wasser lösen, umkrystallisirt und der Analyse unterworfen, welche die Zahlen des Phenylcarbaminsäurepropyl-

äthers $\text{CO} \begin{cases} \text{NH C}_6\text{H}_5 \\ \text{O C}_3\text{H}_7 \end{cases}$ ergab.

Theorie.	Versuch.
67.04 pCt. C	66.70
7.26 pCt. H	7.60.

Phenylcarbaminsäurepropyläther schmilzt bei 57—59°. In dem Destillat, aus welchem er gewonnen war, fand sich neben einer nicht näher untersuchten Flüssigkeit eine in Alkohol schwer lösliche Substanz vom Schmelzpunkt ca 160°, welche in zu geringer Menge vorhanden war, als dass sie näher hätte untersucht werden können. Möglicherweise ist dies das Produkt einer Zersetzung analog der, welche Schiff¹⁾ für den Phenyläthylcarbaminsäureäther nachgewiesen hat.

Die beabsichtigten Versuche, propylirte Aniline und das Propylsenföl darzustellen, sind ohne den erwünschten Erfolg gewesen; namentlich an Senföl war die Ausbeute eine sehr geringe.

302. A. Brückner: Vorläufige Mittheilung.

(Aus dem Berliner Univ.-Laboratorium OLXXVIII.)

(Eingegangen am 7. August.)

Beilängerer Digestion von Paranitranilin mit der entsprechenden Menge Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung entwickelt sich Schwefelwasserstoff, und es entsteht Dinitrosulfocarbanilid $\text{CS} \begin{cases} \text{NH C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \\ \text{NH C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \end{cases}$. Dasselbe bildet kleine gelbe Nadeln, die in Wasser fast unlöslich, löslich in Alkohol und Aether, sind und den Schmelzpunkt 160° bis 161° haben.

¹⁾ Zeitschrift f. Chemie 1870, S. 716.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Theorie.	Versuch.
18 C	49.05 pCt.	48.89
10 H	3.15 -	3.59
4 N	17.61 -	17.89
S	10.07 -	10.26
4 O	20.12 -	
	100.00	

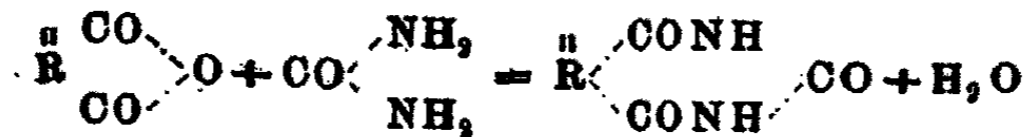
Indem ich mir die weitere Untersuchung dieses Körpers und seiner Derivate vorbehalte, bemerke ich noch, dass ich das entsprechende Mononitroprodukt $\text{CS} \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \end{matrix}$ bei der Einwirkung von Phenylsenföf auf Nitranilin erhalten zu haben glaube, dasselbe aber noch nicht in einen für die Analyse geeigneten Zustand habe bringen können.

303. W. H. Pike: Ueber einige Homologe der Oxalursäure.

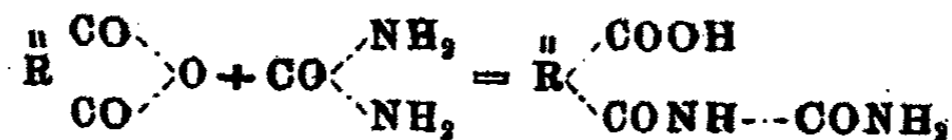
(Mittheilung aus dem Berl. Univ.-Laboratorium CLXXIX.)

(Eingegangen am 7. August.)

Die Leichtigkeit, mit welcher die Anhydride der zweibasischen Säuren auf Ammoniak und die substituirten Ammoniake einwirken, liess erwarten, dass sie dem Harnstoff gegenüber ein ähnliches Verhalten zeigen würden. Hier könnte die Reaction in zweierlei Weise verlaufen. Entweder nämlich könnte unter Abspaltung von Wasser ein Homologes der Parabansäure oder Barbitursäure nach folgender Gleichung gebildet werden:



oder es würde durch einfache Addition der Reagentien ein Homologes der Oxalursäure entstehen:

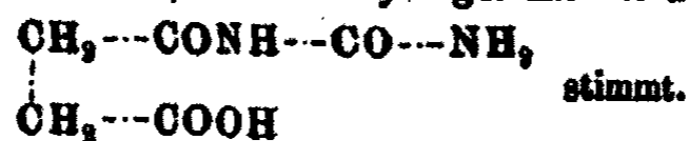


Soweit nun meine Beobachtungen bis jetzt reichen, findet bei der Einwirkung von Anhydriden auf Harnstoff stets eine Neubildung im Sinne der letztern Gleichung statt. Es ist auf diesem Wege gelungen, folgende Körper zu gewinnen:

Succincarbaminsäure.

Werden äquivalente Mengen von Bernsteinsäureanhydrid und Harnstoff auf 120—130° erhitzt so schmelzen beide zu einer öligen

Flüssigkeit, welche nach wenigen Minuten plötzlich erstarrt. Nach dem Waschen mit Alkohol zur Entfernung unverbrauchten Anhydrides und dem einmaligen Umkrystallisiren aus Wasser erhält man eine vollkommen reine Säure, deren Analyse gut mit der Formel

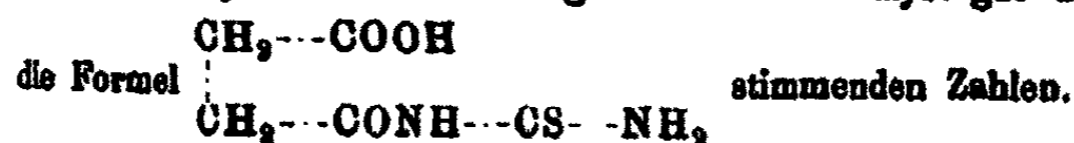


	Theorie.		Versuch.	
	I.	II.	I.	II.
C ₆	60	37.50	37.65	—
H ₈	8	5.00	5.38	—
N ₂	28	17.50	—	17.72
O ₄	64	70.00	—	—
	160	100.00		

Die Succincarbaminsäure krystallisirt aus Wasser in kleinen, glänzenden Schuppen, die in kaltem Wasser, Alkohol und Aether fast unlöslich, in Eisessig und heissem Wasser ziemlich löslich sind. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich in jedem Verhältniss, fällt aber auf Zusatz von Wasser sofort unverändert wieder aus. Sie bildet mit Leichtigkeit, mit fixen Alkalien und Ammoniak lösliche Salze, welche noch näherer Untersuchung harren. Die Salze der schweren Metalle, z. B. von Quecksilber und Silber, sind unlöslich. Die Krystalle der Säure schmelzen, auf 195° längere Zeit erhitzt, unter vollständiger Zersetzung. Schnell erhitzt dagegen zeigen sie den Schmelzpunkt 203—205°.

Succinsulfocarbaminsäure.

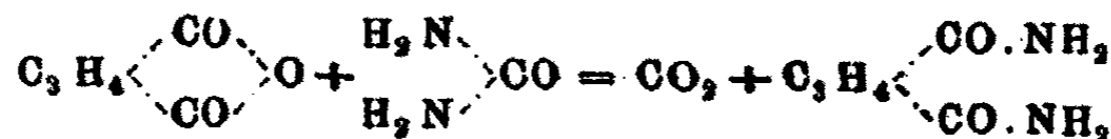
Dieser Körper wird mit derselben Leichtigkeit wie der vorhergehende durch Zusammenschmelzen von Sulfoharnstoff mit Bernsteinsäureanhydrid bei 140°, Waschen des Produktes mit Alkohol und Umkrystallisiren aus Eisessig oder Wasser rein erhalten. Er bildet ein gelbliches aus Krystallschüppchen bestehendes Pulver von der Succincarbaminsäure ähnlichen Eigenschaften. Er ist nur etwas schwerer löslich in Wasser, Eisessig und concentrirter Schwefelsäure, unlöslich in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff. Die Succinsulfocarbaminsäure schmilzt bei 210.5—211°, bildet mit den Alkalien lösliche, mit den meisten andern Metallen unlösliche Salze. In alkalischer Lösung gekocht spaltet sie sich in Bernsteinsäure und Sulfoharnstoff, welcher sofort weiter zerfällt. Entschwefelungsprodukte zu isoliren ist mir bisher nicht gelungen. Wie es scheint, wird durch Bleioxyd und Quecksilberoxyd Bernsteinsäure regenerirt. Die Analyse gab die für



	Theorie.		Versuch.
C ₅	60	34.09	34.24
H ₈	8	4.54	4.52
N ₂	28	15.91	—
O ₃	48	27.27	—
S	32	18.18	—
		99.99	

Wirkung des Citraconsäureanhydrids auf Harnstoff.

Es ist mir bisher nicht gelungen, Addition zwischen Citraconsäureanhydrid und Harnstoff zu veranlassen. Erhitzt man beide Substanzen mit einander, so spaltet sich schon bei 115° Kohlensäure ab, und es entsteht Citraconamid, wahrscheinlich nach dem Schema:



Dagegen liefert Citraconsäureanhydrid mit Sulfoharnstoff auf 130° erhitzt die

Citraconsulfocarbaminsäure.

Nach dem Waschen des Rohprodukts mit Wasser und Umkrystallisieren aus letzterem bildet jene Säure ein weisses krystallinisches Pulver, welches in seinen Eigenschaften der Succin-carbaminsäure nahe steht. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 222—223°. Die Ana-

lyse bestätigt die Formel $\begin{array}{c} \text{CO.OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_4 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO.NH} - \text{CS.NH}_2 \end{array}$.

	Theorie.		Versuch.
C ₆	72	38.29	38.10
H ₈	8	4.25	4.65
N ₂	28	14.89	—
O ₃	48	25.54	—
S	32	17.02	—
	188	99.99	

Wirkung von Lactid auf Harnstoff und Sulfoharnstoff.

In der Hoffnung, einen mit Urech's Lacturaminsäure (Annalen Bd. CLXV, S. 100) isomeren Körper zu bekommen, habe ich Lactid mit Harnstoff behandelt, wiewohl vergeblich. Ebenso wenig wirkte Lactid in erwünschter Weise auf Sulfoharnstoff. In beiden Fällen entsteht unter Abspaltung von Kohlensäure, respective Kohlenoxysulfid, Lactamid.

Endlich habe ich auch Bernsteinsäureanhydrid auf Sulfo-carb-anilid einwirken lassen. Statt einer Addition trat in diesem Falle eine

Spaltung des Sulfoarbanilids in Phenylsenföl und Anilin ein, auf welches das Anhydrid dann in bekannter Weise wirkte.

Die Untersuchung über Einwirkung der Anhydride und Chloride zweibasischer Säuren auf Harnstoffe setze ich fort und hoffe binnen Kurzem weitere Mittheilungen machen zu können.

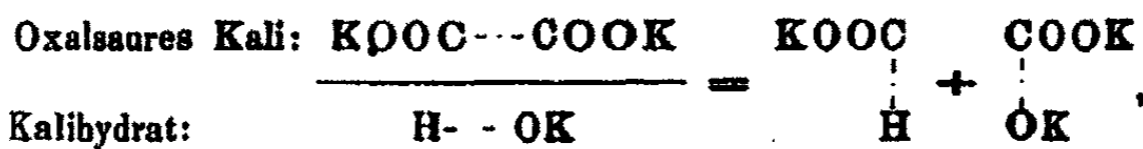
Schliesslich nehme ich Gelegenheit bezüglich meiner Notiz „Zur Kenntniss des Sulfoharnstoffs“ (Diese Ber. VI, S. 755) berichtend zu erwähnen, dass es mir nicht gelungen ist, durch Entschweflung mittelst Bleioxyd in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Anilin oder Ammoniak aus dem Benzoylsulfoharnstoff diesem Körper nahe stehende Produkte zu erhalten. Die früher erwähnte Base erwies sich als Guanidin, welche sich gleichzeitig mit Benzoësäure gebildet hatte.

304. J. H. van 't Hoff: Ueber eine neue Synthese der Propionsäure.

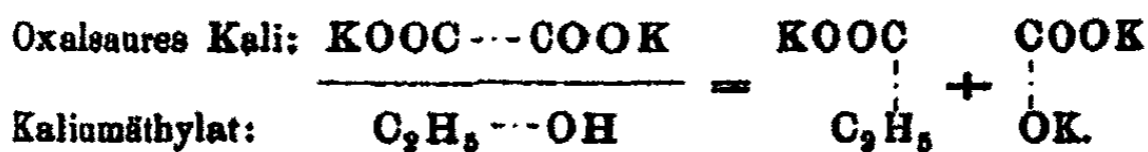
(Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 8. August.)

Die einbasischen Säuren aus der Reihe der Essigsäure können bekanntlich in mehrfacher Weise synthetisch dargestellt werden: zunächst aus den Cyaniden der Alkoholradikale, dann durch Einwirkung von Kohlensäure auf die Verbindungen dieser Radikale mit Alkalimetallen und endlich durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kalihydrat, resp. auf Aethylate. Da die Oxalsäure beim Erhitzen ihrer Salze mit Kalihydrat leicht Ameisensäure erzeugt:



so lag der Gedanke nahe, dass beim Ersetzen des Kalihydrats durch Aethylat Propionsäure müsse gebildet werden:



Dieser Gedanke hat mich veranlasst oxalsaures Kali mit trockenem Natriumäthylat der Einwirkung der Hitze auszusetzen. Es destilliren ölförmige Produkte über, die bis jetzt nicht näher untersucht worden sind, die aber acetonartige Körper zu enthalten scheinen. Der Rückstand wurde mit Wasser ausgelaugt, die Lösung mit Schwefelsäure übersättigt und abdestillirt. Das stark saure Destillat, in welchem leicht Ameisensäure nachgewiesen werden konnte, zeigte ausserdem den Geruch der Propionsäure. Es wurde neutralisirt, zur Trockne gebracht und dann durch Doppelersetzung ein Silbersalz dargestellt.

Dieses wurde mit Wasser gekocht, um die Ameisensäure zu zerstoren, und dann abfiltrirt. Die Lösung setzte beim Stehen kleine Warzen eines Silbersalzes ab, in welchem 59.9 pCt. Silber gefunden wurden; propionsaures Silber verlangt 59.7 pCt. Vermuthlich werden andere Säuren aus der Reihe der Essigsäure sich in derselben Weise darstellen lassen. Unter den Produkten der Einwirkung von oxalsaurem Kali auf Phenolkalium konnte ich keine Benzoesäure auffinden.

Die oben beschriebenen Versuche sind u. A. durch die Angabe Pfankuch's¹⁾ veranlasst worden. Beim Schmelzen von benzoesaurem Salz mit Phenolkali entsteht Diphenyl, beim Erhitzen von essigsaurem Kali mit Phenolkali Toluol und beim Erhitzen von benzoesaurem Salz mit Natriumäthylat Aethylbenzol. Ich habe diese Versuche wiederholt und dabei möglichst genau nach Pfankuch's Angaben gearbeitet. Bei der ersten Reaktion erhielt ich allerdings etwas Diphenyl; aber aus den Produkten der beiden anderen Reaktionen konnte ich, obgleich ich mit ziemlich grossen Mengen von Material arbeitete und die Versuchsbedingungen mehrfach änderte, weder Toluol noch Aethylbenzol abscheiden.

305. W. Spring: Beiträge zur Kenntniss der Polythionsäuren.
(Aus dem chem. Institut der Universität Bonn, mitgetheilt von Aug. Kekulé.)
(Eingegangen am 8. August.)

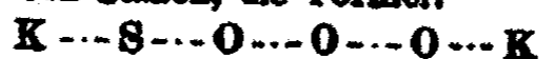
Eine der Hauptaufgaben chemischer Forschung ist dermalen die Ermittlung der Struktur der Moleküle, d. h. der Art der Verkettung der sie zusammensetzenden Atome. Derartige Studien haben für eine grosse Anzahl von Kohlenstoffverbindungen bereits zu befriedigenden Resultaten geführt; in der anorganischen Chemie dagegen herrscht in Betreff der Constitution zahlreicher Körpergruppen noch völliges Dunkel. Selbst für die Sauerstoffsäuren des Schwefels, oder wenigstens für die complicirteren derselben, ist die Struktur noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

Die von Gerhardt eingeführte Typentheorie leitete die Schwefelsäure, mit Annahme des Radikals SO_2 , von dem verdoppelten Wassertypus ab, und schon Gerhardt nahm dasselbe Radical in zahlreichen organischen Abkömmlingen der Schwefelsäure an, während er die schweflige Säure mit SO als Radical schrieb. In ihrer weiteren Entwicklung (Odling, Kekulé) betrachtete die Typentheorie auch die schweflige Säure und die unterschweflige Säure als Verbindungen des Radikals SO_2 , indem sie dieselbe von gemischten Typen ableitete. Kekulé und Linnemann zeigten dann, dass auch die

¹⁾ Journ. f. pr. Ch. (N. F.) VI, 97.

complicirteren Säuren des Schwefels mit Annahme des Radikals SO_2 sich dem Typensystem einordnen, indem sie sich von combinirten Typen ($\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{S}, \text{H}_2$) herleiten; sie zeigten weiter, dass die Tetrathionsäure in die Kategorie der Bisulfide gehört. Bis dahin war das Radikal SO_2 stets als Ganzes betrachtet worden, aber die zuletzt genannten Chemiker hoben schon hervor, dass man auch auf die Sauerstoffsäuren des Schwefels die Theorie der Werthigkeit der Atome anwenden müsse.

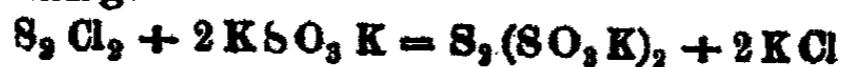
Aus der Reducirbarkeit organischer Sulfonsäuren zu Sulfhydraten zog man dann den Schluss, der Schwefelsäurerest SO_2H sei in diesen Körpern durch den Schwefel mit Kohlenstoff gebunden, und dies führte für die Schwefelsäure direkt zu der Strukturformel: $\text{H} \text{---} \text{O} \text{---} \text{S} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O} \text{---} \text{H}$. Die von Strecker entdeckte Bildungswiese von Sulfonsäuren aus Sulfiten wies sodann der schwefeligen Säure, resp. ihren Salzen, die Formel:



an. Somit war für das Radikal SO_2 die unsymmetrische Struktur $\text{S} \text{---} \text{O} \text{---} \text{O}$ ermittelt, oder wurde wenigstens allgemein angenommen. Trägt man diesen Gedanken in die früher schon aufgestellten typischen Formeln ein, so gewinnen viele derselben genau oder wenigstens sehr annähernd denselben Sinn, welchen die von Mendelejeff zusammengestellten Formeln in präciserer Weise ausdrücken. Nach diesem Chemiker können alle Sauerstoffsäuren des Schwefels als Sulfonsäuren des Wasserstoffs, des Wassers, des Schwefelwasserstoffs und der mehrfach Schwefelwasserstoffe aufgefasst werden¹⁾.

In der Hoffnung, unsre Kenntniss über die Constitution der Polythionsäuren um Einiges zu fördern, habe ich zunächst die Einwirkung des Chlorschwefels auf Sulfit näher untersucht, eine Reaction, von welcher schon Mendelejeff vermuthete, dass sie so werthvollen Resultaten führen müsse.

Trägt man den bei 138° siedenden Chlorschwefel: S_2Cl_2 tropfenweise in eine Lösung von reinem neutralem schwefligsaurem Kali ein, so zeigt sich eine schwache Temperaturerhöhung, die Flüssigkeit bleibt völlig klar und setzt nach kurzer Zeit eine reichliche Krystallisation von trithionsaurem Kali ab. Wenn der Chlorschwefel in der einfachst möglichen Weise eingewirkt hätte, so hätte nach folgender Gleichung:



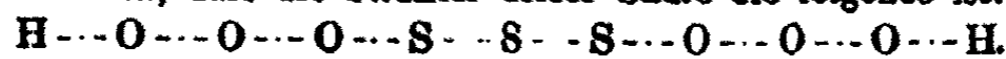
tetrathionsaures Kali gebildet werden sollen. Ein Atom Schwefel schien also verloren gegangen. Sorgfältige Versuche zeigten, dass in der Mutterlauge des trithionsauren Salzes unterschwefligsaures Kali

¹⁾ Auf die von Blomstrand gegebenen Formeln werde ich in einer späteren Mittheilung näher eingehen.

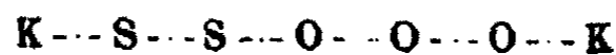
enthalten ist, welches durch Zusatz von Alkohol in Form syrupartiger Tröpfchen gefällt werden konnte. Es verdient übrigens bemerkt zu werden, dass die Menge dieses Hyposulfit, welches seine Entstehung offenbar der Einwirkung des frei werdenden Schwefels auf schwefelsaures Salz verdankt, unverhältnissmässig klein ist, so dass unzweifelhaft auch dieser Schwefel noch zur Bildung von trithionsaurem Kali beiträgt. Da man etwa vermuthen könnte, die wohlbekannte Unbeständigkeit der Alkalitetrathionate sei die Ursache, dass nicht tetrathionsaures Salz, sondern statt seiner und unter Freiwerden von Schwefel trithionsaures gebildet worden sei, so habe ich einen entsprechenden Versuch mit schwefligsaurem Baryt angestellt. Giesst man zu schwefligsaurem Baryt, der in möglichst wenig Wasser suspendirt ist, tropfenweise Chlorschwefel (S_2Cl_2), so findet eine von Temperaturerhöhung begleitete langsame Einwirkung statt, es entweicht schweflige Säure, und in der filtrirten Flüssigkeit kann neben Chlorbaryum nur trithionsaurer Baryt nachgewiesen werden, aber die Menge dieses Salzes ist allerdings nur gering. Dadurch ist gleichzeitig der Beweis geliefert, dass die Anwendung eines mehrwerthigen Metalls statt eines einwerthigen keinen Unterschied im Verlauf der Reaktion bedingt.

Dass der bei der Bildung des trithionsauren Kalis durch Einwirkung von S_2Cl_2 auf Kaliumsulfid anfangs in Freiheit gesetzte Schwefel weitere Mengen von Kaliumtrithionat erzeugt, indem er auf noch vorhandenes Sulfid einwirkt, ergibt sich aus folgender Beobachtung. Setzt man die zu einer vollständigen Umwandlung des Sulfids in Trithionat nöthige Menge von S_2Cl_2 auf einmal zu der concentrirten Lösung des Sulfids, so scheidet sich eine reichliche Menge von flockigem amorphem Schwefel ab, der seiner physikalischen Beschaffenheit nach nicht von einer weiteren Zersetzung des vorher gebildeten trithionsauren Salzes herrühren kann.

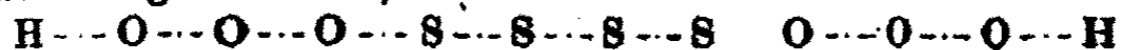
Nach diesen Erfahrungen war zu erwarten, dass der Chlorschwefel S_2Cl_2 bei seiner Einwirkung auf Sulfite durch einfache und glatt verlaufende Reaktion trithionsaure Salze erzeugen werde. Der Versuch hat dies in der That gezeigt. Die Reaktion verläuft im Uebrigen ganz wie bei dem Chlorschwefel S_2Cl_2 ; das Gemisch erhitzt sich, und es scheidet sich ein Krystallbrei von trithionsaurem Kali aus. Wird zu viel S_2Cl_2 zugesetzt, so ist die Erhitzung stärker, es entweicht schweflige Säure, und es scheidet sich weisser Schwefel ab. Diese Bildungsweise der Trithionsäure macht es zum mindesten sehr wahrscheinlich, dass die Struktur dieser Säure die folgende ist:



Für die unterschweflige Säure kann mit ziemlicher Sicherheit die Formel:



angenommen werden. Da aus ihr durch Einwirkung von Jod Tetrathionsäure gebildet wird, so erscheint für diese die Formel:



als nahezu sicher.

Ueber die Constitution der Pentathionsäure scheint folgender Versuch einiges Licht zu verbreiten. Fügt man zu unterschwefligsaurem Baryt, der mit wenig Wasser zu einem Teig angerührt ist, in kleinen Mengen Chlorschwefel: S_2Cl_2 , so scheidet sich zunächst Schwefel aus; bringt man die Masse sofort auf ein Filter, und lässt man die durchlaufende Flüssigkeit direkt in verdünnte Schwefelsäure eintropfen, so wird kein Schwefel, sondern nur schwefelsaurer Baryt gefällt. Eliminirt man jetzt die freie Schwefelsäure durch die grade hinreichende Menge Barythydrat, so resultirt nach Entfernung des schwefelsauren Baryts eine klare Lösung, welche alle Reaktionen der Pentathionsäure zeigt. Diese Bildungsweise führt für die Pentathionsäure zu folgender Formel:



Ich will bei dieser Gelegenheit noch eine Beobachtung mittheilen, die ich in Betreff des Verhaltens der Trithionate zu Kupfersalzen gemacht habe. Unter den für die Trithionsäure charakteristischen und dieselbe von der Dithionsäure und der Tetrathionsäure unterscheidenden Reaktionen wird aufgeführt, dass trithionsaure Salze beim Kochen mit Kupfersulfat Schwefelkupfer ausscheiden. Diese Reaktion tritt nur ein, wenn kein oder wenigstens nur geringe Mengen von schwefligsaurem Salz zugegen sind. Enthält die Lösung viel Sulfit, so wird Kupferoxydulsalz erzeugt und kein Schwefelkupfer gefällt. Bei Anstellung dieser Reaktion ist es also nöthig, die schweflige Säure vorher aus der Flüssigkeit zu entfernen. Um zu ermitteln, ob während der durch das Sulfit hervorgebrachten Reduktion des Kupfersalzes das anwesende Trithionat eine Veränderung erleide, habe ich concentrirte Lösungen von Kaliumtrithionat und Kaliumsulfid vermischt, Kupfersulfat zugefügt und dann erhitzt. Die Flüssigkeit wurde durch Reduktion des Kupfersalzes farblos und schied beim Erkalten ein in feinen, weissen, seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Salz aus. Dieses Salz ist wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; es färbt sich an der Luft blau. Erhitzt man es in einer Röhre, so entweicht Wasser und schweflige Säure; es destillirt Schwefel, und der Rückstand besteht aus Kaliumsulfat und Schwefelkupfer. Die wässrige Lösung scheidet, wenn sie nach Zusatz von Salzsäure erhitzt wird, Schwefelsäure aus; Quecksilberchlorid erzeugt einen braunen, namentlich beim Erhitzen schwarz werdenden Niederschlag; Mercuronitrat giebt einen schwarzen, Silbernitrat einen rasch schwarz werdenden Niederschlag. Nach einer quantitativen Analyse hat das Salz folgende Zusammensetzung: $(\text{Cu}_2)\text{S}_3\text{O}_6, \text{K}_2\text{S}_3\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O}$.

306. Julius Beckmann: Ueber einige Derivate des Benzophenons.
(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 8. August.)

Da ich augenblicklich genöthigt bin, meine Arbeiten auf einige Zeit zu unterbrechen, so sehe ich mich zu folgender vorläufigen Mittheilung veranlasst.

Als Ausgangspunkt meiner Versuche diente die von Staedel¹⁾ zuerst dargestellte Benzophenondisulfosäure. Im Wesentlichen bestätigen meine Beobachtungen die Angaben Staedel's, doch kann ich seiner Mittheilung Folgendes hinzufügen.

Beim Behandeln von Benzophenon mit rauchender Schwefelsäure bildet sich nicht nur Benzophenonsulfosäure, sondern beim Verdünnen des erhaltenen ursprünglichen Produkts mit Wasser fällt ein in Wasser unlöslicher flockiger Niederschlag aus, der kein Benzophenon ist, sondern vielmehr zum Benzophenon in derselben Beziehung zu stehen scheint, wie das Sulfobenzol zum Benzol.

Der neue Körper ist löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether und Chloroform, und kann aus diesen Lösungsmitteln in Nadeln oder Prismen krystallisirt erhalten werden; sein Schmelzpunkt liegt bei 186—187°.

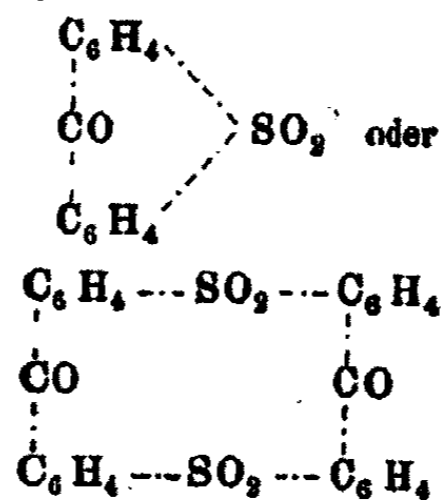
Die Analyse ergab:

S	13.66 pCt.	13.20 pCt.
C	62.85	64.24
H	4.46	4.38.

Für $C_{13}H_8SO_2$ berechnet sich:

S	13.11
C	63.94
H	3.28.

Ob aus dieser empirischen Formel die rationelle



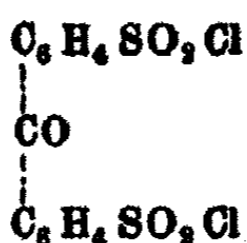
abgeleitet werden muss, lässt sich bis jetzt noch nicht entscheiden.

¹⁾ Zeitschrift für Chemie 1871, 558.

Von der aus dem Bleisalz dargestellten festen Benzophenondisulfosäure wurde zunächst das Barytsalz dargestellt und analysirt, dann die Gesamtmenge in das Natronsalz übergeführt und dieses mit fünffach-Chlorphosphor behandelt.

Das entstandene Produkt wurde in Eiswasser gegossen. Am Boden des Gefässes sammelte sich eine Anfangs flüssige, bald fest werdende Masse an, die mit Schwefelkohlenstoff abgewaschen wurde. Es blieb ein festes Chlorid zurück, das aus Chloroform in kleinen, weissen Krystallen erhalten werden konnte, die bei 134° schmolzen.

Die noch nicht genügend übereinstimmenden Analysen zeigen, dass man es mit dem Dichlorid



zu thun hat.

Ich habe versucht durch Einwirkung von fünffach-Chlorphosphor auf dies Chlorid auch den Ketonsauerstoff durch Cl₂ zu ersetzen, und durch Reduction des Dichlorids das Benzophenonsulfohydrat darzustellen.

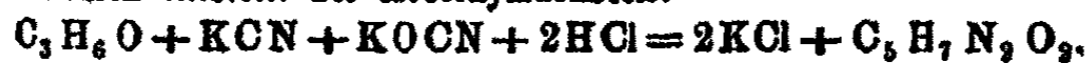
Beide Reactionen scheinen das gewünschte Resultat zu geben. Das neue Chlorid ist fest und wie es scheint amorph. Das Mercaptan kann mit Wasserdämpfen destillirt werden. Sobald es mir möglich sein wird, werde ich ausführlicher über diesen Gegenstand berichten.

307. F. Urech; Ueber Cyanderivate des Acetaldehyds und Aldehyd-Ammoniaks.

(Eingegangen am 8. August.)

Die bei dem Aceton beobachtete eigenthümliche Anlagerung von nasc. HCN allein und zusammen mit HOCN (diese Berichte IV, S. 526 und V, S. 520, ausführlich Ann. d. Chemie 164, S. 255) wurde auch bei Acet-Aldehyd versucht.

Beim Versetzen gleicher Molekühlzahlen Aceton, CNK und CNOK mit Säuren entsteht der Acetonylharnstoff:



Zur Darstellung des entsprechenden Aldehydderivats (Lactylharnstoff) wurde statt des in alkalischer Flüssigkeit leicht verharzenden Aldehyds dessen Ammoniakverbindung angewandt. Aus der sauren Reaktionsmasse schied sich beim Eindampfen hauptsächlich KCl aus; Alkohol mit etwas Aether versetzt nahm einen braunen Syrup auf, in welchem erst nach längerem Stehen kleine Warzen sich bildeten;

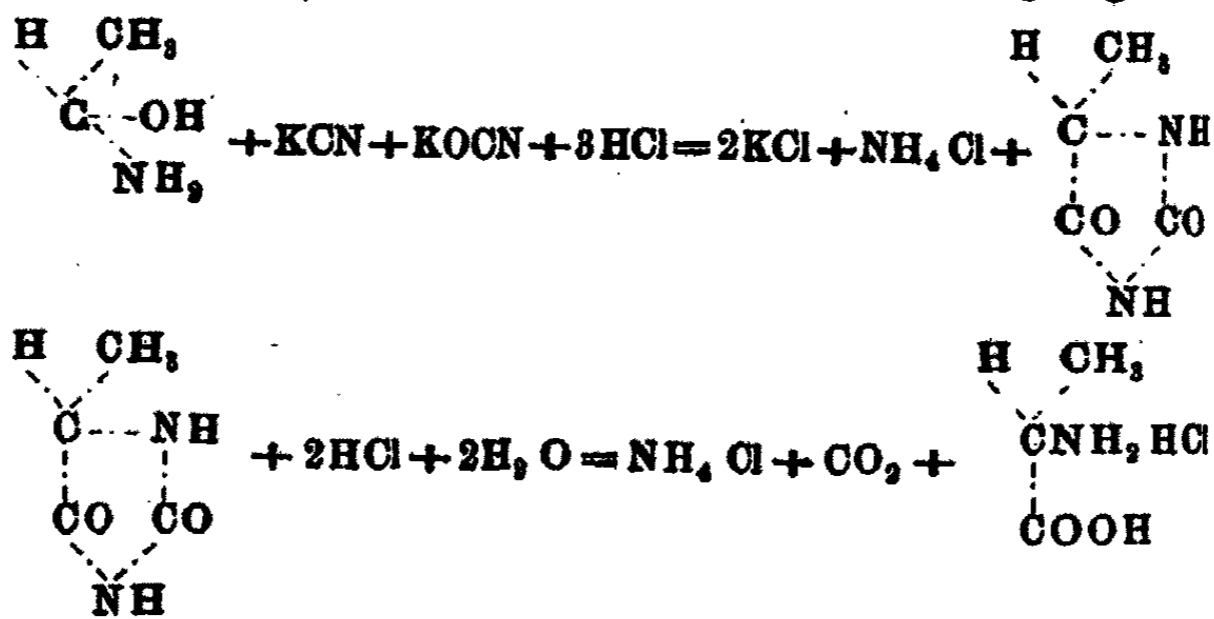
nach den üblichen Reinigungsmethoden konnten dieselben rein in durchsichtigen Krystallen oder drusenartigen weissen Krusten aus wässriger Lösung erhalten werden. Beide Formen enthalten Krystallwasser, das sie an der Luft schon sehr schnell verlieren. Es betrug dasselbe 13.61 pCt. Die analytischen Resultate für die entwässerte Substanz führen zu der Formel $C_4H_8N_2O_2$.

Berechnet	$C_4 = 42.10$	$H_8 = 5.26$	$O_2 = 24.56$
Gefunden	42.08	5.51	24.19,

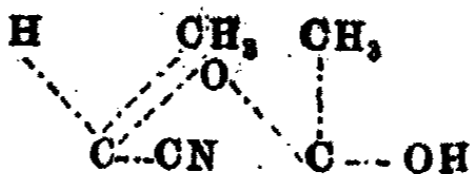
Der Krystallwassergehalt entspricht dann $C_4H_8N_2O_2 + H_2O$

Berechnet	$H_2O = 13.65$	Gefunden	13.61.
-----------	----------------	----------	--------

Die Formel ist die des Lactylharnstoffs, den ich schon früher aus CNOH und Alanin dargestellt habe (Ann. Chem. 165, 99). Bei der auf letztere Weise dargestellten Verbindung wurde indessen kein Krystallwasser beobachtet, auch stimmt ihr zu 125° angegebener Schmelzpunkt mit dem der obigen (145°) nicht überein. Die erforderlichen genauen Controllversuche werden, sobald der eine der Körper wieder neu dargestellt ist, vorgenommen werden. Uebereinstimmend bei beiden ist der Spaltungsvorgang mit HCl, es entsteht CO_2 , NH_4Cl und Alaninchlorwasserstoff; der Stickstoff, aus dem erhaltenen Platinsalmiak berechnet, betrug 12.97, was der Hälfte des Gesamtstickstoffs 12.28 sehr nahe kommt. In Formeln ausgedrückt ist demnach der Entstehungs- und Spaltungsvorgang dieser Verbindung folgender:



Bei dem Versuche mittelst Aldehydammoniak und nasc. CNH ein dem Diacetoncyanhydrin (diese Berichte III, S. 526 und Ann. d. Chemie 164, S. 255) entsprechendes Aldehydderivat



darzustellen, wurde bis jetzt der Hauptmenge nach eine Verbindung von ganz anderer Zusammensetzung gefunden. Aus wiederholten Darstellungen ergab sich als einfachste Bereitungsmethode folgende: Fein gepulvertes reines CNK und Aldehydammoniak werden im Verhältnisse von einem Molecül zu einem Molecül mit etwas Wasser angerührt und die homogene bräunliche Masse mit conc. HCl (3 Molecül) in feinem Strahl mittelst eines Gebläses und einer Spritzflasche mit zur Capillare ausgezogenem Röhren unter fortwährendem Umschwingen des Gefäßes injicirt; um starke Erhitzung zu vermeiden manipulirt man in kaltem Wasser. Das Reactionsgemisch färbt sich auf diese Weise nur wenig gelb, während selbst bei langsamem Zutropfen der Säure das Entstehen brauner schmieriger Substanzen nicht zu vermeiden ist, die die Reinigung des neuen Körpers umständlicher machen. Die vom ausgeschiedenen KCl abgossene gelbe klare Flüssigkeit erstarrt nach kurzer Zeit zu einer hellen Krystallmasse; mittelst Aether trennt man sie von anorganischen Beimengungen und erhält nach vorsichtigem Abwaschen auf dem Saugfilter mit kaltem Wasser, in welchem sie weniger löslich als in Aether ist, und Pressen zwischen Filtrirpapier reine weisse Nadeln. Die Verbindung ist ohne Reaction auf Lakmus, von bitterlichem Geschmack und schmilzt bei $67-68^{\circ}$, anhaltend wenig höher erhitzt tritt Erstarrung nicht mehr ein, sondern Geruch nach HCN und Braunwerden der Flüssigkeit. Aus den analytischen Resultaten berechnet sich die Formel $C_6 H_9 N_3$

Berechnet.	Gefunden.			
$C_6 = 58.53$	C = 58.02	28.25	59.09	58.55
$H_9 = 7.31$	H = 7.99	7.76	7.10	7.10
$N_3 = 34.14$	N = 33.29	34.56	—	—

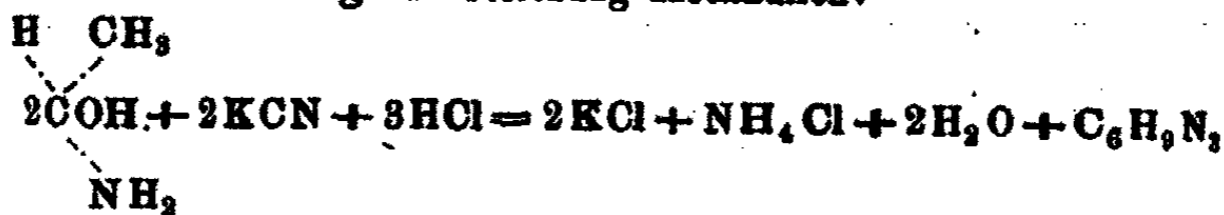
Wird die wässrige Lösung des neuen Körpers mit Silbernitrat versetzt, so scheidet sich schnell ein weisser Niederschlag aus vom Aussehen des Cyansilbers, bei weiterem Erhitzen der Flüssigkeit vermehrt sich derselbe. Unter dem Mikroskop, aber auch oft schon dem unbewaffneten Auge, zeigt er sich in Form nadelförmiger verfilster Kryställchen, dennoch besteht er nach qualitativer (Berlinerblaureaction) und quantitativer Untersuchung aus Cyansilber:

Gefunden. C = 9.20	N = 10.86	Ag = 80.55	80.51	80.69
Berechnet. $C_1 = 8.95$	$N_1 = 10.44$	$Ag_1 = 80.59$		

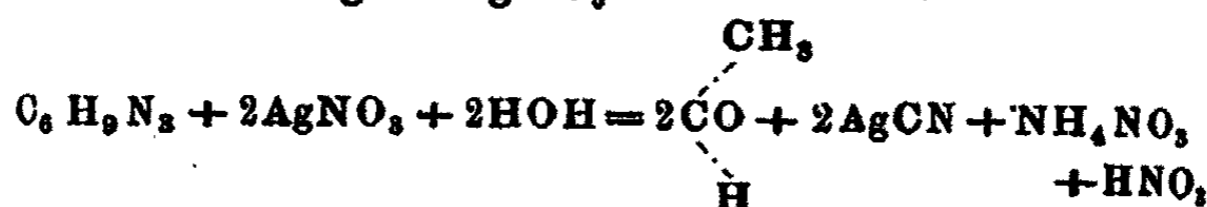
Immer gleichzeitig mit der Abscheidung von AgCN tritt deutlich der Geruch nach Aldehyd auf; wird das Filtrat, das noch überschüssiges AgNO₃ enthält, ammonikalisch gemacht, so bilden sich auch die Silber Spiegel. Die Menge des ausgeschiedenen CN Ag betrug im Mittel von 4 Bestimmungen 200 pCt. der ursprünglichen Substanz, und im Filtrat davon befanden sich 11 pCt. N als Ammoniaksalz. Auf die Formel bezogen entsprechen diese Zahlen dem Austritt von 2 CN als

2 AgCN = 217.8 pCt. und einem N = 11.38 pCt. als NH₃. Wird die neue Verbindung mit Säuren behandelt so spaltet sich CNH und Aldehyd ab, bei stärkerer Einwirkung im zugeschmolzenen Glasrohr erhält man neben deren Zersetzungsprodukten Alanin und Ammoniumsalz. Versuche, letztere beiden quantitativ zu bestimmen, ergaben eine Salmiakmenge von 20.8 pCt. die sehr nahe zwei Stickstoffatomen = 22.76 pCt. der Verbindung entsprechen. Alanin wurde etwas weniger, als auf das dritte N-Atom kommt, gefunden, statt 72 pCt. Alanin nur 65 pCt. was von der Entstehung geringer Mengen von Nebenprodukten herrühren mag.

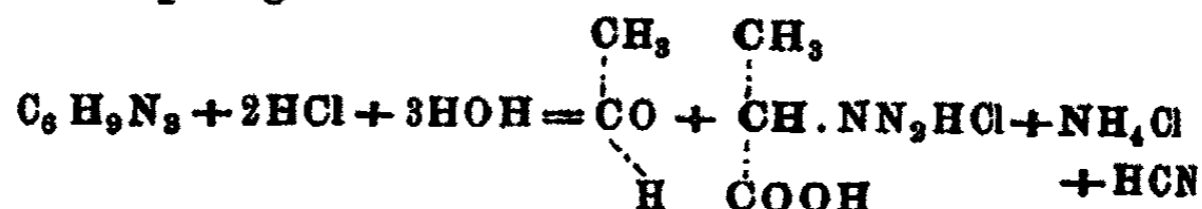
Diese Ergebnisse der Spaltungsversuche zusammengehalten mit den zur Darstellung der Verbindung C₆H₉N₃ angewandten Ausgangsprodukten (Aldehydammoniak und HCN nasc.) machen die Synthese derselben durch folgende Gleichung anschaulich:



dann die Einwirkung von AgNO₃



und die Spaltung durch HCl:



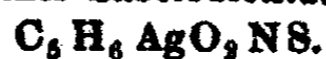
wobei HCN mit HCl noch ein Salmiakmolekül liefert.

Bezüglich der Aufstellung einer Constitutionsformel dürfen, weil beide CN austreten, mit Säuren und Alkalien sich aber ein Molekül Alanin bildet und nur ein CN als CNH sich abspalten lässt, nicht beide CN an die zwei Aldehydreste (Aethyliden) wie in den Nitrilen angelagert gedacht werden, sondern nur eines; aber auch letzteres steht schon im Widerspruch mit dem Verhalten der Nitrile überhaupt gegenüber AgNO₃, da dieses Reagens aus denselben kein CN als AgCN herausnimmt (auch nicht beim Diacetoncyanhydrin). Es liesse sich demnach vermuthen, dass die Bindung von 2CN in C₆H₉N₃ anfänglich eine andere sei und erst gleichzeitig mit der carboxylisirenden Einwirkung von Säuren oder Alkalien die in den Nitrilen statthabende Verkettung für das eine CN vor sich gehe, was möglicher Weise je nach Umständen nicht immer gerade in theoretischer Menge geschieht (deshalb die nur angenäherten

Zahlen beim quantitativen Spaltungsversuch) — das andere CN aber entweder am zweiten Aldehydrest als Pseudocyan oder vielleicht an dem beide Aldehydreste verkettenden NH angelagert sei; für letztere Annahme stimmt die ungemein leichte Zersetzung in Aldehyd und CNH.

Aehnlicher Natur wie diese Verbindung scheinen die bei Einwirkung von fertigem ONH auf Aldehydammoniak gefundenen Verbindungen von A. & H. Strecker, das Hydrocyanalidin $C_9H_{19}N_4$ und die noch unbenannte Base $C_9H_{15}N_5$ zu sein; da sich wenigstens aus der ersteren nach Angaben (Annal. d. Chem. 91, S. 349) durch $AgNO_3$ ebenfalls $AgCN$ und Aldehyd abspaltet. Verbindung mit HCl findet nur bei $C_9H_{15}N_5$ (Annal. d. Chem. 130. 217.) statt.

Ueber die Einwirkung von HCl auf CNK, CNSK und Aceton, die nach der für die obige Verbindung beschriebenen Darstellungsweise vorgenommen wurde, sei vorläufig kurz erwähnt, dass bei Anwendung von CNSK statt der Sauerstoffverbindung nicht ein dem Acetonharnstoff entsprechendes einfaches Additionsprodukt Acetonyschwefelharnstoff erhalten wurde, sondern eine Verbindung von der Formel $C_5H_7O_2NS$; $C_5H_6O + KCN + KSCN + H_2O + 3HCl = 2KCl + NH_4Cl + C_5H_7O_2NS$. Mit Säuren (HCl) erhitzt spaltet sich CO_2 , SH_2 , Acetonsäure und aller N als NH_4Cl ab. Mit $AgNO_3$ in sehr verdünnter Lösung versetzt entsteht wie bei Acetonharnstoff ein schwer lösliches Silbersubstitutionsprodukt



Conc. Lösungen schwerer Metallsalze scheinen auf den Schwefel einzuwirken.

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 152° , er sublimirt leicht in langen Nadeln, ist sehr löslich in Aether, schwerer in kaltem Wasser.

308. Rud. Biedermann: Ueber Nitronaphtol.

(Aus dem Berl. Universitäts-Laboratorium CLXXX; vorgelesen in der Sitzung v. Verf.)

(Eingegangen am 10. August.)

Im vorigen Hefte der Berichte¹⁾ haben die HHrn. Liebermann und Dittler in sehr geistreicher Weise den Beweis für die benachbarte α -Stellung der Nitro- und Amidogruppe im Nitronaphtylamin geführt. Sie haben das Nitronaphtylamin aus dem Nitroacetnaphthalid durch Kochen mit alcoholischer Kalilauge dargestellt. Als ich in Gemeinschaft mit Hrn. Andreoni²⁾ denselben Versuch anstellte, hatten

¹⁾ Diese Ber. VI, 945.

²⁾ Diese Ber. VI, 342.

wir uns concentrirter wässriger Kalilauge bedient und dabei gefunden, dass die Amidogruppe in diesem Fall durch Hydroxyl ersetzt wird. Ich habe seither wohl erkannt, dass die Reaction um so besser verläuft, je concentrirtere Alkalilösung angewandt wird. Je verdünnter die Lauge ist, desto geringer ist die Ammoniakentwicklung, desto mehr bildet sich Nitronaphtylamin. Das Kochen des Nitroacetnaphtalids mit concentrirter Natronlauge ist aber gradezu als Darstellungsmethode des Nitronaphtols zu bezeichnen. Ich erlaube mir, die Beschreibung einiger Salze des auf diese Weise erhaltenen Nitronaphtols, welches selbst schon früher beschrieben worden ist¹⁾, zur Vervollständigung des früheren Berichts zu geben.

1) Nitronaphtolkalium $C_{10}H_6(NO_2)OK$. Es wurde erhalten durch Auflösen von Nitronaphtol in Kaliumcarbonat und öfteres Umkrystallisiren aus heissem Alcohol, wodurch es bald von anhängendem Carbonat gereinigt wird. Es bildet kleine, tief orangeroth gefärbte Krystalle, die leicht in Wasser, ziemlich leicht in Alcohol und Aether löslich sind.

2) Nitronaphtolnatrium $(C_{10}H_6(NO_2)ONa + 2H_2O)$. Es wird wie das Kaliumsalz erhalten. Es krystallisirt in leuchtend carmoisinrothen feinen Nadeln. Beim Erhitzen auf 110° verliert es seine beiden Moleküle Krystallwasser. Das wasserfreie Salz ist blau-roth. In Wasser und Alcohol ist es leicht löslich.

3) Nitronaphtolammonium. Nitronaphtol löst sich leicht in Ammoniak. Bei Anwendung ganz concentrirter Ammoniakflüssigkeit gelingt es bisweilen, gelbrothe sternförmig gruppirte Krystalle zu erhalten, welche äusserst löslich sind. Beim Abdampfen zersetzt sich aber das Salz wieder in Ammoniak und Nitronaphtol.

4) Nitronaphtolbarium $(C_{10}H_6(NO_2)O)_2Ba + H_2O$ wurde durch Auflösen des Nitronaphtols in Barytwasser, Fällen des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure und öfteres Umkrystallisiren rein erhalten. Es krystallisirt in starkglänzenden dunkelrothen zugespitzten Nadeln, die einen schönen, blauen Dichroismus zeigen. In Alcohol ist es schwer, in Wasser leicht löslich.

5) Nitronaphtolcalcium $(C_{10}H_6(NO_2)O)_2Ca + 3H_2O$ wurde in ähnlicher Weise wie das vorige Salz erhalten. Es krystallisirt in dunkelrothen feinen verfilzten Nadeln, ist schwer in Alcohol, leicht in Wasser löslich.

6) Nitronaphtolblei $(C_{10}H_6(NO_2)O)_2Pb$ ist ein leuchtend scharlachrothes, in Wasser wenig lösliches Pulver, das aus der Lösung des Natriumsalzes durch eine Bleisalzlösung gefällt wird.

7) Nitronaphtolsilber $C_{10}H_6(NO_2)OAg$ stellt, auf gleiche Weise wie das vorige Salz erhalten, ein carmoisinrothes Pulver dar,

¹⁾ a. a. O.

dessen Farbe aber durch das Licht alterirt wird. Mercurosumeise fallen ein gelbrothes Quecksilbersalz.

Es war nun meine Absicht, auch auf anderm Wege zu einem Mononitronaphtol zu gelangen, um es mit dem von Andreoni und mir dargestellten direct oder in entsprechenden Reductionsprodukten zu vergleichen, eine Vergleichung, die durch die schöne Arbeit der HHrn. Liebermann und Dittler um so mehr Werth erlangt haben würde.

Ich habe mir zunächst reines α - und β -Naphtol nach der von Merz und später von Schäffer¹⁾ angewandten Methode dargestellt und zunächst das α -Naphtol in Arbeit genommen. Dasselbe kann nicht direct nitriert werden, auch wenn es in essigsaurer Lösung mit der berechneten Menge Salpetersäure, die mit viel Eisessig vermischt ist, zusammengebracht wird. Es tritt stets eine plötzliche Reaction ein, bei welcher ein unbrauchbares Harz entsteht. Ich habe dann durch gelindes Digeriren von α -Naphtol mit Chloracetyl den schon von Hrn. Schäffer beschriebenen Naphtolacetyläther $C_{10}H_7O(C_2H_3O)$ dargestellt und diese so leicht zersetzliche Substanz zu nitriren versucht, ohne indess ein besseres Resultat als vorhin zu erhalten.

Es wurde noch der Versuch unternommen, ein Bromsubstitutionsprodukt darzustellen, dieses zu nitriren und das Reductionsprodukt des Körpers nach Ersetzung des Broms durch Wasserstoff mit einem etwa darstellbaren Reductionsprodukt des Nitronaphtols zu vergleichen. Es wurde Naphtol in der 3fachen Menge Eisessig gelöst und unter Abkühlung die für Monobromnaphtol berechnete Menge Brom, ebenfalls in der 3fachen Menge Eisessig gelöst, nach und nach hinzugefügt. Alsbald trat unter Bromwasserstoffentwicklung eine reichliche Krystallisation ein. Die Krystalle wurden nach möglicher Entfernung des Eisessigs aus Alcohol umkrystallisirt. Die Analyse zeigte, dass nicht Monobromnaphtol, sondern

Bibromnaphtol $C_{10}H_5Br_2OH$ entstanden war.

	Theorie.		Versuch.
C_{10}	120	39.73	39.65
H_5	6	1.98	3.25
Br_2	160	52.98	52.94
O	16	5.31	—
		<hr/> 100.00	

Das Bibromnaphtol krystallisirt in farblosen, seideglänzenden, langen, biegsamen Nadeln, welche bei 111° schmelzen. Es bildet mit den Basen krystallisirende Verbindungen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alcohol, Aether, Eßessig. Es siedet nicht

¹⁾ Schäffer, diese Ber. II, 90.

ohne Zersetzung. Beim Behandeln mit alcoholischem Kali wird das Br leicht vollständig herausgenommen, und es resultirt ein Bioxynaphtol, das durch rapiden Farbenwechsel seine leichte Zersetzbarkeit dokumentirt. Der Versuch, das Bibromnaphtol zu nitriren, gelang nicht in gehoffter Weise. Zu der Lösung des Körpers in Eisessig wurde die berechnete Menge mit Eisessig gemischter Salpetersäure gefügt; aber bei plötzlicher Reaction bildeten sich stets harzartige Körper. Durch öfteres Lösen in Alkali, Wiederfällen, Lösen in Alcohol u. s. w. wurde schliesslich ein bei 120° bis 125° schmelzender Körper erhalten, dessen Brombestimmung auf ein Bibromnitronaphtol deutete. Die Ausbeute war aber zu gering, um die Reduction des Körpers zu versuchen. Auch lud das Verhalten des Nitronaphtols beim Amidiren nicht zu dem Versuch ein.

Sowohl bei der Reduction des Nitronaphtols in alkalischer Lösung mittelst Schwefelwasserstoff, als auch bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure, wurden Amidoprodukte erhalten, deren rapide Veränderlichkeit eine genaue Beobachtung unmöglich machte. Die Zinnchlorürdoppelverbindung bildet wohlausgebildete, farblose Krystalle. Wird das Zinn entfernt und die Lösung im Schwefelwasserstoffstrom eingedampft, so bekommt man leicht veränderliche Krystallnadeln. Verfärbt man rasch, so kann man aus deren wässriger Lösung mit Alkali eine braune amorphe Masse fällen, deren Farbe rasch durch Violett in Schwarz übergeht. Analytische Zahlen, selbst genaue Schmelzpunktbestimmungen konnten unter diesen Umständen nicht erwartet werden.

309. G. Kraemer: Erwiderung.

(Eingegangen am 10. August.)

In dem letzterschienenen Hefte dieser Berichte veröffentlicht Herr Barbaglia einen Aufsatz „Zur Kenntniss des käuflichen und des reinen Isobutylaldehyds und Isobutylalcohols“ (S. 910), in welchem er mittheilt, dass seine frühern Publicationen über Derivate des Isobutylaldehyds, erhalten durch Einwirkung von Chlor auf denselben, auf einem Irrthum basirten, dass sein vermeintlicher Monochlorpropylaldehyd nichts anderes als Monochloraceton gewesen sei, und dass dasselbe einem Acetongehalt des aus der Fabrik von C. A. Kahlbaum bezogenen Isobutylaldehyds zu danken sei.

Es ist freilich ausser allem Zweifel gesetzt, dass der Isobutylaldehyd, welchen Herr Barbaglia aus der von mir geleiteten Fabrik bezogen hat, acetonhaltig gewesen ist, allein anstatt die Entstehung des Acetons der zu weit gehenden Oxydation des Isobutylalcohols zu-

zuschreiben, nimmt er an, der durch Fractionirung gereinigte und zwischen 107–110° abgezogene Isobutylalkohol enthielte Isopropylalkohol. Darauf kann ich vorläufig nur Folgendes erwidern:

1) Herr Barbaglia hat innerhalb 5 Monaten in Bruchtheilen von Kilogrammen mehrere Kilogr. Isobutylaldehyd von mir bezogen und seine Zufriedenheit mit demselben mehrfach ausgesprochen. Nun ist es aber unmöglich in einer Fabrik von jedem Fabrikat Analyse und Dampfdichtebestimmungen zu machen, es muss die letzte Controlle der Reinheit einer Substanz in den Laboratorien geübt werden.

2) Bei der Darstellung des Aldehyds wurde jedesmal eine grössere Quantität Alkohol oxydirt, Hauptprodukt war natürlich Isobuttersäure und bei der Oxydation des Isobutylalkohols im Grossen werden wohl alle die Erscheinungen neben einander verlaufen und neben einander sich geltend machen, die im Kleinen von verschiedenen Chemikern beobachtet worden sind, wie Entstehung von Aceton aus Isobuttersäure (Popoff), Spaltung der Isobuttersäure in Essigsäure und Kohlensäure (Erlenmeyer und Grünzweig) etc.

3) Die verschiedenen Chemiker, die sich mit der Darstellung des Isobutylalkohols beschäftigt haben, und ich erwähne hier nur Wurtz, haben niemals Isopropylalkohol, der bei 84° siedet in dem bei 107° siedenden Antheil der Fuselöle entdecken können.

4) Herr Barbaglia hat auch den von der oben genannten Fabrik bezogenen Isobutylalkohol einer Controlle unterworfen. Anstatt nun ein leicht zu erhaltendes Derivat, wie das Bromid oder das Benzoat, daraus darzustellen, hat er es vorgezogen, ihn zuerst noch einmal zu fractioniren und von den erhaltenen Fractionen Analyse und Dampfdichtebestimmung zu machen, darauf ihn in Xanthogenat überzuführen, und den aus diesem eigenthümlichen Derivat regenerirten Alkohol zu oxydiren. Allein wer nur einigermaassen mit der Natur der Alkohole vertraut ist, weiss, mit welcher Begierde sie Wasser anziehen und wie sorgfältig jeder Zutritt von feuchter Luft ausgeschlossen sein muss, wenn trockener Alkohol der fractionirten Destillation unterworfen wird. Es sind daher die von Herrn Barbaglia für den Alkohol gefundenen Zahlen durchaus nicht beweisend für die Verunreinigung des Isobutylalkohols mit Alkoholen niederer Ordnung, denn schon ein Gehalt von 2–3 pCt. Wasser würde den Kohlenstoffgehalt sehr stark herabdrücken, während der Wasserstoff so ziemlich in gleicher Höhe gefunden werden müsste.

5) Es ist nicht abzusehen, wie die Darstellung von isobutylxanthogensaurem Kalium zur Reindarstellung des Alkohols verwendet werden kann, da doch aller Wahrscheinlichkeit nach auch isopropylxanthogensaures Kalium in gleicher Weise sich verhalten, krystallisiren und so ziemlich gleiche Löslichkeit besitzen wird. Wenn trotzdem Herr Barbaglia für sein isobutylxanthogensaures Kalium gute Zahlen

erhalten hat, so ist das für den Unbefangenen der beste Beweis für die Reinheit des von der Fabrik gelieferten Isobutylalkohols.

Zum Schluss möchte ich noch hinzufügen, dass ich Herrn Barbaglia bereitwilligst die Hilfsmittel der Fabrik zur Klarstellung aller dieser Verhältnisse angeboten habe, dass er aber diesen für ihn einzig möglichen Weg nunmehr abgeschnitten hat. Ich werde später in umfassendster Weise die Verhältnisse, unter denen sich Aceton aus Isobutylalkohol bildet, festzustellen suchen und habe nur hier noch folgende Thatsachen zu erwähnen:

1) Der von der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum dargestellte Isobutylalkohol ist rein, d. h. als Fabrikprodukt, und enthält wenigstens 95 pCt. $C_4H_{10}O$, wie dies übrigens verschiedene in dem hiesigen Laboratorium der Universität ausgeführte Arbeiten zeigen, ja sogar ausdrücklich anerkennen, z. B. Pfeiffer, diese Ber. V, 699.

2) Aus solchem Alkohol ist durch Oxydation in grossem Massstabe der Aldehyd dargestellt worden.

310. A. C. Oudemans jun.: Ueber eine neue Harzsäure, die Podocarpinsäure.

(Eingegangen am 11. August.)

Unter einer grossen Menge javanischer Naturprodukte, welche von Hrn. Dr. J. E. de Vry während seines Aufenthaltes auf der Insel Java gesammelt wurden, und welche mir zum Theil möglichst freigebig von ihm zur chemischen Untersuchung überlassen wurden, befand sich auch ein krystallinisches Harz, das als eine einzige Anhäufung im Holze eines alten zur Gattung *Podocarpus cupressina* var. *imbricata*-Blume gehörenden Baumes aufgefunden war.

Durch Lösen des Harzes in starkem Weingeist und nachherige Zufügung von Wasser lässt sich aus dem Rohprodukte eine in weissen Nadeln krystallisirende blendend weisse Harzsäure absondern, welcher ich den Namen Podocarpinsäure beilege.

Die durch wiederholte Krystallisation aus schwachem Weingeist gereinigte Verbindung bildet bisweilen deutliche, dem rhombischen System angehörende Kryställchen. Von Dr. de Vry wurden sogar einmal zufällig ziemlich grosse aber gefärbte Krystalle erhalten. Die Säure ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Weingeist, Aether und starker Essigsäure.

Beim Versetzen einer weingeistigen Lösung der Harzsäure mit nicht zuviel Wasser scheidet letztere sich allmählig in der Form weisser Krystalle ab.

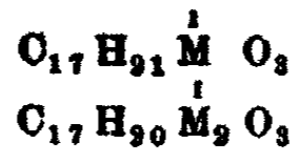
Die Harzsäure schmilzt bei 187—188° C., und zersetzt sich erst oberhalb 330° C. Das spec. Drehungsvermögen der Harzsäure ist für eine alkoholische Lösung bei 17° C. = α 136°.

Die Zusammensetzung der Säure wird am Besten durch die Formel $C_{17}H_{22}O_3$ ausgedrückt, wie sich aus den Ergebnissen der folgenden Analysen ersehen lässt.

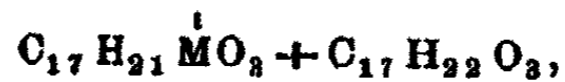
Berechnet.	Gefunden.							
	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
C_{17} 74.4	74.2	74.5	74.3	74.1	74.0	74.4	74.5	74.1
H_{22} 8.0	8.0	8.2	8.2	8.1	8.0	8.3	8.2	8.3.
O_3 17.6	—	—	—	—	—	—	—	—
100.0.								

Die Formel wird durch die Ergebnisse der Analyse vieler Salze bestätigt.

Salze der Podocarpinsäure. Die Podocarpinsäure ist eigentlich eine einbasische Säure, giebt aber zwei verschiedene Reihen von Salzen, welche durch die allgemeinen Formeln



ausgedrückt werden können. Ausserdem bestehen noch einzelne Repräsentanten der Reihe



welche als saure oder übersaure Verbindungen aufgefasst werden müssen.

Mit Alkalien (Natron und Kali) habe ich nur zur ersteren Reihe gehörige Salze bereiten können. Ein Ueberschuss der Base bleibt unverändert. Ammoniak verhält sich auf ganz eigenthümliche Art. Die Säure löst sich nämlich sehr leicht in der Flüssigkeit und giebt wahrscheinlich ein zur ersteren Reihe gehörendes sehr leicht lösliches Salz.

Allmählich setzen sich aber sehr schwer lösliche Krystalle eines übersauren Salzes ab, welche nach längerer Zeit unter fortwährendem Verlust von Ammoniak in reine Podocarpinsäure übergehen.

Die Salze der zweiten Reihe werden vorzüglich unter dem Einflusse bivalenter Metalle gebildet. Merkwürdig ist z. B. die Bildung eines Kupfersalzes $C_{17}H_{20}CuO_3$ durch Vermischen einer überschüssigen neutralen Kupfersulfat-Lösung mit einer Lösung des einfach-Natriumpodocarpates $C_{17}H_{21}NaO_3$, also unter Freiwerden von Schwefelsäure.

Unter allen löslichen Podocarpaten ist nur eins, das sich leicht aus der freien Harzsäure als eine Verbindung von constanter Zusammensetzung bereiten lässt, nämlich das Mononatriumpodo-

carpat. Dieses besitzt aus Wasser krystallisirt die Zusammensetzung $C_{17}H_{21}NaO_3 + 1H_2O$. Es entsteht leicht, wenn man 1 Molekül Harzsäure mit einer Lösung von $\frac{1}{2}$ Molekül Natriumcarbonat erwärmt und zur gehörigen Concentration verdampft.

Das Salz bildet schöne nadelförmige Krystalle und löst sich bei $+ 21^\circ C$. in etwa 3 Theilen Wasser.

Nitroderivate. Die Podocarpinsäure lässt sich sehr leicht durch Erwärmung mit ziemlich verdünnter Salpetersäure nitriren. Bisher habe ich zwei verschiedene Nitroderivate bereiten können, nämlich

die Mononitropodocarpinsäure $C_{17}H_{21}(NO_2)O_3$
und die Dinitropodocarpinsäure $C_{17}H_{20}(NO_2)_2O_3$.

Erstere ist eine gelbe, krystallinische, in Alkohol sehr schwerlösliche Substanz. Sie giebt roth oder gelb gefärbte Salze, welche einen metallischen Reflex besitzen. Von den Alkalisalzen und alkalischen Erdsalzen sind die mit 2 M leicht zu bereiten, dagegen die mit 1 M nur schwierig und meistens von inconstanter Zusammensetzung. Unter allen Salzen des Mononitroproductes zeichnet sich das prächtige Baryumsalz $C_{17}H_{19}Ba(NO_2)O_3 + 7H_2O$ durch seine dunkelrothe Farbe und seinen Metallglanz aus.

Die Dinitropodocarpinsäure ist in Alkohol ziemlich löslich und unterscheidet sich von der vorhergehenden Verbindung auch durch Krystallform und Farbe. Die Krystalle sind nämlich denen des Kaliumferrocyanids sehr ähnlich, scheinen jedoch dem rhombischen Systeme anzugehören.

Die Dinitrosäure ist in ihrem chemischen Verhalten der Mononitrosäure ähnlich. Ihr Baryumsalz $C_{17}H_{18}Ba(NO_2)_2O_3 + 4H_2O$ ist ein ausserordentlich schöner, rothbrauner, in Lamellen krystallisirender Körper, der in hohem Maasse das Licht polarisirt.

Ausser den oben beschriebenen Derivaten habe ich aus der Podocarpinsäure noch folgende Verbindungen abgeleitet, deren Bereitung mir zur Erforschung der Natur des merkwürdigen Harzes wünschenswerth erschien.

Monosulfopodocarpinsäure $C_{17}H_{21}(SO_3H)O_3$
Aethyl-Bromopodocarpinsäure $C_{17}H_{20}(C_2H_5)BrO$
Amidopodocarpinsäure $C_{17}H_{21}(NH_2)O_3$
Acetylpodocarpinsäure $C_{17}H_{21}(C_2H_3O)O_3$.

Ueber sämtliche Verbindungen werde ich in den Annalen der Chemie ausführlicher berichten.

Delft, den 8. August 1873.

311. A. C. Oudemans jr.: Ueber die Constitution der Podocarpinsäure.
(Eingegangen am 11. August.)

Lange habe ich mich vergeblich bemüht, die Constitution der in voriger Notiz beschriebenen Harz-Säure zu ergründen. Endlich bin ich durch die Untersuchung der Destillationsprodukte der Podocarpinsäure und des Calciumpodocarpates dem Ziele so nahe gerückt, dass ich glaube, mir jetzt wirklich ein ungefähres Bild von der Constitution der Harz-Säure entwerfen zu können.

Durch die Destillation des Calcium-Salzes $C_{17}H_{21}CaO_2$ aus gläsernen Röhren bekam ich einen nach den Umständen mehr oder weniger dunkel gefärbten Theer, woraus sich durch Destillation mit Wasser zwei verschiedene Körper verflüchtigen liessen, nämlich:

- 1) Parakresol C_7H_9O
- und 2) einen Kohlenwasserstoff C_9H_{14} ,

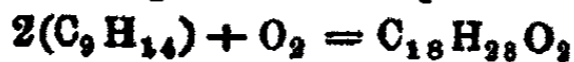
dem ich vorläufig den Namen Carpen beilege. Der Rückstand gab bei fractionirter Destillation im Vacuum zwei phenolartige Körper:

- 3) Hydrocarpol $C_{14}H_{20}O$
- und 4) Methanthrol $C_{15}H_{19}O$.

1) Parakresol. Das Vorkommen dieses Körpers unter den mit Wasser aus dem Theer sich verflüchtigenden Substanzen wurde dargethan durch Behandlung des Rohproduktes mit Kali, worin sich das Parakresol löste und nachher durch Zufügung von Salzsäure wieder abgeschieden werden konnte.

Der Siedepunkt der entwässerten Substanz lag bei $202^\circ C$. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid entstand daraus ein bei $+68^\circ C$ schmelzendes Benzoylderivat.

2) Carpen C_9H_{14} . Dieser merkwürdige Kohlenwasserstoff, in ungefähr gleicher Menge mit Parakresol vorkommend, hat in seinem chemischen Verhalten ganz die Natur der Terpene. Er absorbirt begierig Sauerstoff an der Luft und geht dadurch in einen harzigen Körper über, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{18}H_{28}O_2$ entspricht, und dessen Bildung aus dem Carpen durch die Formel



ausgedrückt werden kann (abweichend von dem Verhalten bei der Oxydation von einigen Terpenen zu Sylvinsäure u. s. w.).

Ogleich bisher in der Natur nur Terpene mit $n \times 10$ Atomen Kohlenstoff gefunden wurden, so scheint mir der Kohlenwasserstoff C_9H_{14} der erste Repräsentant von einer Reihe von Verbindungen zu sein, welche sich als Additionsprodukte der gesättigten Kohlenwasserstoffe C_9H_{12} betrachten lassen, und welche man vielleicht ihrer Aehnlichkeit mit den Terpenen halber Cumoterpene nennen könnte.

Die Formel C_9H_{14} , welche durch die Ergebnisse der Analyse

nicht hinlänglich sicher war, wurde bestätigt durch die Analyse eines Brom-Substitutes C_9H_7Br .

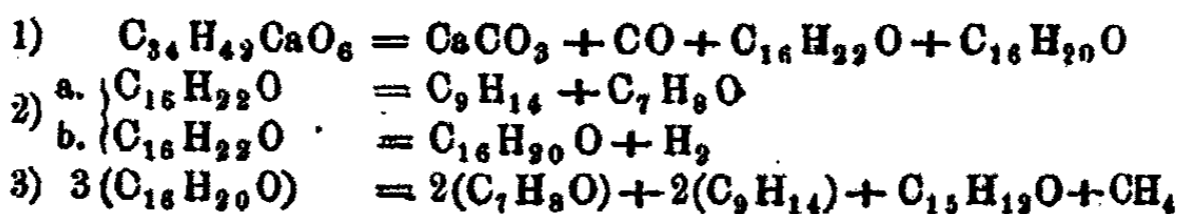
Das Carpen siedet bei $155-157^\circ C$. und hat einen Geruch, der theils an den des Styrols, theils auch an den des Terpentins erinnert.

3) Hydrocarpol $C_{16}H_{20}O$. Diese Substanz bildet das Hauptprodukt des Theeres. Bei der fractionirten Destillation im Vacuum erhielt ich sie als einen gelblichen, sehr dickflüssigen Körper von schwach aromatischem Geruch. Der Siedepunkt im Vacuum liegt bei $220-230^\circ C$.

Bei längerem Erwärmen unter gewöhnlichem Luftdruck nahe beim Siedepunkt zersetzt sich das Hydrocarpol und giebt Carpen, Parakresol, Methanthrol und wahrscheinlich auch CH_4 .

4) Methanthrol $C_{15}H_{19}O$. Das Methanthrol entsteht in sehr geringer Menge bei der Destillation des Calciumpodocarpates. Es ist ein festes, bei ungefähr $122^\circ C$. schmelzendes Phenol und wahrscheinlich nur eine secundäre, bei der Zersetzung des Hydrocarpols unter dem Einflusse der Wärme entstehende Verbindung.

Vergleicht man die Formeln der oben genannten Zersetzungsprodukte mit der des Calciumpodocarpates, so stellen sich mit grosser Wahrscheinlichkeit folgende Zersetzungsformeln heraus:

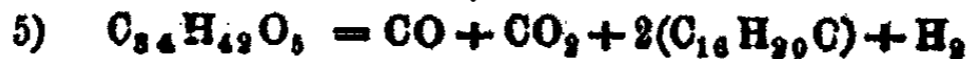
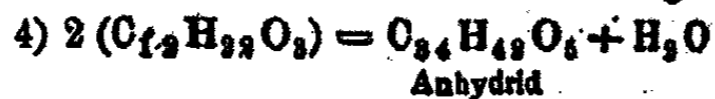


In der ersten Formel ist eine Substanz angenommen, welche zwar bei der Untersuchung des Theeres nicht aufgefunden wurde, die aber zu der Podocarpinsäure in einem zu einfachen Verhältnisse steht, um ihre Möglichkeit in Abrede zu stellen. ($C_{16}H_{22}O = C_{17}H_{23}O_3 - CO_2$).

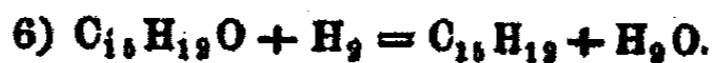
Dass sie nicht als wirklicher Bestandtheil des Theeres auftritt, glaube ich dem Umstande zuschreiben zu müssen, dass sie als eine stark mit Wasserstoff übersättigte Verbindung sehr inconstant ist und in der Hitze zerfallen muss. Wir werden weiter sehen, dass die Podocarpinsäure als ein Derivat des Diphenyls aufgefasst werden kann. Denken wir ein durch Alkoholradicale substituirtes von $C_{12}H_{10}$ abgeleitetes, gesättigtes Phenol mit C_{16} , so muss dessen Formel sein: $C_{15}H_{18}O$. Die Verbindung $C_{16}H_{22}O$ ist also ein Additionsprodukt und enthält H_4 mehr als eine im gewöhnlichen Sinne gesättigte Substanz.

Das Auftreten von CO ist zwar bei der trocknen Destillation des Calciumsalzes nicht direct constatirt, ist aber durch die bei der Zersetzung der reinen Säure auftretenden Erscheinungen so gut als

sicher anzunehmen. Die freie Säure zersetzt sich nämlich bei allmählicher Erhitzung oberhalb 330° C. nach folgenden Formeln:



Die H_2 aus letzterer Formel entwickeln sich nicht als Gas, sondern wirken auf andere Substanzen ein. So scheint z. B. ein Theil Methanthrol dadurch zu einem Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{12}$ (Methanthren)¹⁾ reducirt zu werden nach der Formel:

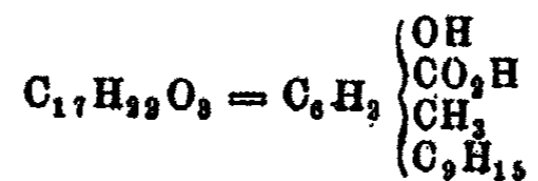


Die oben gegebenen Formeln 2) a. und 2) b. beziehen sich auf die Zersetzung des Phenoles $C_{16}H_{20}O$; zum geringeren Theil geschieht sie nach 2) a. Die Menge Hydrocarpol $C_{16}H_{20}O$ ist aber sechs- bis siebenmal grösser als die von C_9H_{14} und C_7H_8O zusammen, und so ist man genöthigt, anzunehmen, dass aus $C_{16}H_{20}O$ durch Verlust von Wasserstoff auch $C_{16}H_{20}O$ entstehen könne. Die H_2 treten auch hier wahrscheinlich nicht gasförmig auf, sondern geben zu secundären Zersetzungen Veranlassung. Die Bildung von Wasser, die in der Formel 6) angedeutet ist, wurde bei langdauerndem Erhitzen des trocknen Podocarpinsäure-Anhydrides wirklich beobachtet und ebenso die Bildung eines fluorescirenden Kohlenwasserstoffes, jedoch liegt die Möglichkeit vor, dass noch andere Verbindungen in kleiner Menge unter den Einflüssen dieses H_2 entstehen.

Was endlich die Zersetzungsformel 3) betrifft, so hat diese eine sehr feste Stütze in folgenden Thatsachen:

- 1) Dass Hydrocarpol wirklich durch langes Erhitzen bei 330 bis 360° C. allmählig C_7H_8O , C_9H_{14} und $C_{15}H_{12}O$ giebt.
- 2) Dass beim langsamen Erhitzen von reiner Podocarpinsäure ausser CO_2 und CO auch CH_4 , aber kein anderes Gas auftritt.

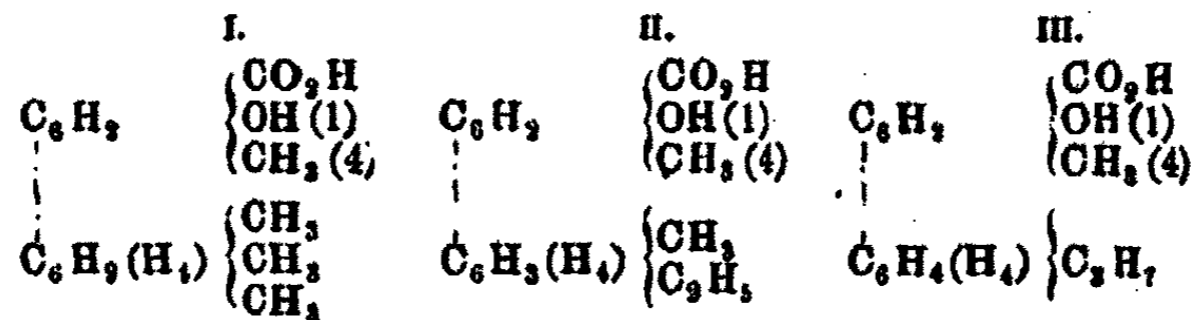
Fasst man alles zusammen, was oben über die Zersetzungsprodukte der Podocarpinsäure und ihres Calciumsalzes mitgetheilt wurde, so erhält man als einfachsten Ausdruck die Constitutionsformel



¹⁾ Der Kohlenwasserstoff $C_{15}H_{12}$, dem ich den Namen Methanthren belege, entsteht ziemlich leicht, aber in nicht sehr grosser Menge, wenn die reine Podocarpinsäure mit Zinkstaub erhitzt wird. Seine Formel wurde abgeleitet aus der Analyse der reinen Substanz, der Verbindung mit Pikrinsäure und eines Methanthrenchinons, welches sich sehr leicht durch Behandlung einer Lösung von $C_{15}H_{12}$ in Eisessig mit CrO_3 bildet. Vielleicht ist dieses Methanthren ein Methylantracen. Es ist ein fluorescirender Körper, der bei 117° C. schmilzt und beim Verdampfen einen asphaltartigen Geruch verbreitet. Sein Siedepunkt liegt oberhalb 360° C.

welche andeutet, dass die Podocarpinsäure eine durch CH_3 und C_6H_5 substituirte Benzoloxycarbonsäure sei.

Da das Radical C_9H_{13} nach allem, was ich über den Kohlenwasserstoff C_9H_{14} mitgetheilt habe, ohne Zweifel aromatischer Natur ist, so wird man also die Constitution der Säure auf eine der drei folgenden Formeln zurückzubringen zu haben, welche eine grosse Menge von Isomeren einschliessen:



In obigen Formeln sind die Wasserstoffatome, welche der Podocarpinsäure den Charakter eines aromatischen Additionsproduktes verleihen, durch (H_4) ausgedrückt.

Ich behalte mir vor, über die Details der Untersuchung in den Annalen der Chemie ausführlicher zu berichten.

Delft, 8. Aug. 1873.

312. H. Hübner und H. Retschy: Ueber eine Base aus Nitrobenzanilid.

(Eingegangen am 13. August.)

Wir haben am Schluss unserer Mittheilung (dies. Ber. VI, S. 789) angeführt, dass wir eine Base $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2$ erhalten haben. Hier sollen die Eigenschaften und die Salze derselben etwas genauer beschrieben werden.

Versuche, die geeignet sind, die Lagerung der Bestandtheile in dieser Base festzustellen, haben wir noch nicht beenden können.

Behandelt man Nitrobenzanilid mit Zinn und Salzsäure, so entsteht zunächst das bereits früher beschriebene monobenzoylirte Diamidobenzol $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}$.

Diese Verbindung liefert nach längerer Einwirkung von freier werdendem Wasserstoff (aus Zinn und Salzsäure) die gewünschte Base.

Das Zinndoppelsalz derselben krystallisirt in kleinen, fast farblosen Nadeln.

Die mit Schwefelwasserstoff entzinnete Lösung desselben scheidet nach dem Abdampfen das salzsaure Salz: $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$ in feinen farblosen Nadeln ans. Dies Salz lässt sich nur aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiren, da es sonst Salzsäure abgibt.

Die freie Base bildet, aus der Lösung ihrer Salze mit Ammoniak abgeschieden, farblose, kurze Nadeln. Sie ist in Wasser fast unlöslich, wenig löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Alcohol. Aus der alcoholischen Lösung wird sie in glänzenden, durchsichtigen rhombischen Tafeln erhalten. Ihr Schmelzpunkt liegt über 240°.

Das Platindoppelsalz $(C_{13}H_{10}N_2)_2(HCl)_2PtCl_4$ bildet gelbe Nadelchen.

Das salpetersaure Salz $C_{13}H_{10}N_2 \cdot HNO_3$ besteht aus durchsichtigen farblosen Nadeln.

Das schwefelsaure Salz $(C_{13}H_{10}N_2)_2H_2SO_4$ krystallisirt in schönen farblosen Nadeln, die sich meist zu Büscheln vereinigen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass es gelungen ist, die freie Base zu nitriren.

313. Jul. Jobst: Ueber javanische Chinarinden.

(Eingegangen am 8. August.)

Seit meinem letzten Berichte vom Mai v. J. (Buchner's neues Repertorium für Pharmacie) ist zu Anfang 1873 der zweite grössere Ernteertrag von Java-Chinarinden in Holland eingeliefert worden. Es fand deren Verkauf — sehr verspätet — am 27. Mai d. J. zu Amsterdam statt; derselbe umfaasste:

			Verkaufspreis holl. Cts. p. $\frac{1}{4}$ Kilo
72 Kisten	<i>Cinchona Calisaya</i> , Marke A		110—119
28 -	-	B	128—216
3 -	-	C	116
5 -	-	D	158—159
4 -	-	E	411—502
20 -	<i>Hasckarliana</i>		137—148
5 -	<i>succtrubra</i>		114—116
8 -	<i>officinalis</i>		201
1 -	<i>caloptera</i>		173
35 -	<i>Pahudiana</i>		121—132
32 -	Pulver u. Abfälle ver- schiedener Sorten		11—20

Zus. 208 Kisten im Gewicht von ca. 15.000 Kilo.

Sieht man von den 32 Kisten Pulver und Abfälle einer ziemlich werthlosen Chinarinde, deren erneuten Import ich keineswegs befürworten möchte, ab, so beträgt der Durchschnittspreis der Auction holl. fl. 2. 82 p. Kilo gegen fl. 3. 06 im Vorjahre. Die Chinarinden sind somit um Etwas, jedoch nicht bemerkenswerth, billiger abgegangen, obgleich der verspätete Verkauf, in dessen Betreff ich wiederholt Vorstellungen

geeigneten Ortes erhob, dazu angethan war, die kaum erst eingeführten Medicinalrinden von Java, deren Vorräthe allenthalben aufgezehrt waren und nicht rechtzeitig ersetzt werden konnten, von dem mühsam gewonnenen Boden wieder zu verdrängen. Niedriger als im vorigen Jahre gingen ab

Calisaya A und *C*, *Hasskarliana* und *officinalis*,

während *Pahudiana* den gleichen Preis, *Calisaya E* aber in Anbetracht ihres wunderbar hohen Chiningehaltes ganz extremen Werth erzielte. Für *Calisaya*, *Hasskarliana*, *officinalis* und *Pahudiana* ist meine Beschreibung vom vorigen Jahre auch heute noch gültig; sämtliche Rinden sind im Allgemeinen stärker und präsentiren sich günstiger; so zeigt *Pahudiana* jetzt erstmals starke Querrisse, und *officinalis* ist einer echten *Kron-Loxa* sehr ähnlich geworden.

Cinchona succirubra konnte ich im vorigen Jahre nicht näher beschreiben, da mir kein grösseres Quantum davon zu Gebote stand. Dieselbe zeigt diesmal theils einfach, theils doppelt eingerollte Röhren von ca. 20 Centim. Länge, 1—1½ Centim. Durchmesser und 2—4 mm Wandstärke, ist fahl graubraun im Aeussern, Querrisse und Längsfurchen, auch spärlichen Flechtenbesatz zeigend, auf dem Bruche eben, röthlich im Innern, von stark zusammenziehendem und bitterem Geschmacke.

Cinchona caloptera, die zum ersten Male erscheint, besteht aus 18—20 Centim. langen Röhren von 1—1½ Centim. Durchmesser, welche vielfach mit Flechten und Korkwarzen bedeckt sind, Längsfurchen sind spärlich, Querrisse dagegen reichlicher vorhanden. Die Farbe ist grünlich grau im Aeussern, hellgelb im Innern, Bruch eben, Geschmack mehr adstringirend als bitter.

Meine Analysen ergaben für:

C. Calisaya A. Gesamtmenge der Alcaloide 3.5 pCt., worunter nur 0.61 Chinin = 0.84 Chininsulfat, dagegen viel Conchinin, Cinchonin und amorphe Basen, kein Cinchonidin, Chinamin, Paricin.

C. Calisaya B. Gesamtmenge der Alcaloide 3.89 pCt., wobei 0.78 Chinin = 1.07 Sulfat, 0.08 Cinchonidin, viel Conchinin und Cinchonin, sowie amorphe Basen, kein Chinamin noch Paricin.

C. Calisaya D. Alcaloide 5.75 pCt., nämlich 2.35 Chinin = 3.20 Sulfat, 1.56 Cinchonidin, ferner Conchinin, Cinchonin und amorphe Basen.

C. Calisaya E. Alcaloide 7.24 pCt., worunter 5.57 Chinin = 7.62 Sulfat; von den übrigen Basen ist nur die amorphe Modification vorhanden, sowie Spuren von Cinchonin.

- C. officinalis.* Alcaloide 3.62 pCt.,
 nämlich 2.21 Chinin = 3.01 Sulfat,
 0.78 Cinchonidin,
 0.63 Conchinin, Cinchonin und amorphe Basen.
- C. Hasskarliana.* Alcaloide 2.46 pCt.,
 darunter 1.06 Chinin = 1.44 Sulfat,
 0.66 Cinchonidin,
 0.74 Cinchonin und amorphe Basen.
- C. Pahudiana.* Alcaloide 1.19 pCt.,
 nämlich 0.47 Chinin = 0.64 Sulfat,
 0.34 Cinchonidin,
 0.38 amorphe Basen,
 von Cinchonin Spuren, kein Conchinin.
- C. succirubra.* Alcaloide 5.73 pCt.,
 d. i. 1.12 Chinin = 1.52 Sulfat,
 3.10 Cinchonidin,
 0.56 Cinchonin,
 0.95 amorphe Basen.
 Conchinin, Chinamin und Paricin fehlen.
- C. caloptera.* Alcaloide 2.77 pCt.,
 nämlich 0.73 Chinin = 0.99 Sulfat,
 0.10 Cinchonidin,
 1.06 Cinchonin,
 0.88 amorphe Basen,
 nebst Spuren von Conchinin.

Beim Vergleiche obiger Resultate mit denen des Vorjahres springt in die Augen, dass sämtliche von mir analysirte *Calisaya*-Rinden (Marke C & Kisten habe ich nicht untersucht, weil das angebrachte Quantum sehr gering, die Rinde selbst im Aeusseren von A und B wenig verschieden war), heuer einen höheren Gesamt-Alcaloidgehalt zeigen. Dagegen bleiben im Chiningehalt A und B gegen die vorjährige *Calisaya* wesentlich zurück, und sind diese Rinden, welche, wie Howard (Pharmac. Journal, 12. und 19. Juli a. c.) annimmt, den grösseren Theil der zur Zeit in Java vorhandenen *Calisaya*-Bäume repräsentiren, allerdings nur als Medicinalrinden verwendbar, als solche aber sehr geschätzt, und eine Ueberfüllung des Marktes bei der andauernden Seltenheit guter südamerikanischer Apothekerrinden keineswegs zu befürchten. Es sind dagegen D und namentlich E dazu angethan, schöne Hoffnungen für die Chininfabrication zu erwecken. Diese letztere Rinde ist in Java aus von Bolivien bezogenem Samen producirt worden; dieselbe hat im Aeussern keine besonders hervorleuchtenden Eigenschaften, sieht vielmehr eher einer schönen starken Huanocco der Anden, wie solche in früheren Jahren zu uns kam, als einer *Calisaya* ähnlich. Dagegen zeigt sie für die

bisherigen javanischen Ablieferungen nicht nur den grössten Reichthum an Chinin, sondern den höchsten Chiningehalt überhaupt, der mir bislang in einer grösseren Menge von Chinarinde vorkam. Unser Erstaunen aber wächst, wenn wir neurestens in einem Quartalberichte von Java, durch Hasskarl in No. 59 der Bunzlauer Pharm. Zeitung veröffentlicht, lesen, dass Chinarinden derselben Provenienz wie *E* einen Chiningehalt bis sage 10.90 pCt. = 14.67 pCt. Chininsulfat ausgewiesen haben; diese Ziffer ist so hoch, dass deren Richtigkeit angezweifelt werden müsste, wenn nicht die Analysen des Chemikers der Chinacultur auf Java Bernelot-Moens durch die hier gefundenen Resultate stets vollkommen bestätigt worden wären. Erscheint auch die auf Java vorhandene Anzahl von Pflanzen dieser merkwürdig reichen *Calisaya* heute noch verhältnissmässig gering, so ist doch damit der Weg gebahnt, um die dortigen Pflanzungen in kurzer Zeit zu Resultaten zu führen, die selbst die kühnsten Erwartungen um ein Bedeutendes übertreffen.

Cinchona officinalis hat gegen das letzte Mal an Chinin gewonnen, dagegen im Cinchonidingehalt abgenommen. Auch diese Rinde kann zur Chininfabrication schon jetzt um so eher herangezogen werden, als die Zufuhren südamerikanischer *Calisaya*-Rinden quantitativ wie qualitativ mit jedem Jahre zurückgehen.

Wie *officinalis*, so haben auch *C. Hasskarliana* und *Pahudiana* im Chiningehalt wesentlich zugenommen und dagegen an Cinchonidin verloren, eine zwar zu den bisherigen Erfahrungen im Gegensatz stehende, jedoch recht trostreiche Thatsache. Ob diese Umwandlung auf Rechnung einer Düngung zu setzen ist, wie sie Broughton (Pharm. J.) für die *C. offic.* von Britisch-Indien beschreibt, kann ich hier nicht entscheiden, da mir die betr. Verhältnisse auf Java unbekannt sind. Aus den interessanten Versuchen Broughton's scheint mir hervorzugehen, dass eine passende Düngung nicht nur den Alcaloidgehalt der Chinarinden vermehrt, sondern auch denselben in der jeder *Cinchona* Species eigenthümlichen Richtung fördert, so zwar, dass unter denselben Umständen *C. succirubra* mehr Cinchonidin, *C. officinalis* dagegen mehr Chinin als im ungedüngten Zustande produciren.

Cinchona succirubra ist reich an Cinchonidin, dessen Gehalt sich mit fortschreitendem Wachsthum theilweise auf Kosten des Chinins vermehrt. Da jetzt auch von Südamerika mehr und mehr Chininarme, aber Cinchonidin-reiche Rinden zugeführt werden, so erscheint der von den Engländern in Britisch-Indien in grösstem Maassstab betriebene Anbau dieser Sorte als ein wenig glückliches Unternehmen.

Cinchona caloptera endlich zeigt weder im Aeusseren noch im Gehalt irgend welche empfehlenden Eigenschaften. Dieselbe entbehrt überdies nach van Gorkum's Bericht eines gedeiblichen Wachstums.

Um nun über die diesjährige Importation javanischer Chinarinden zu resümiren, so sind und bleiben *Calisaya A* und *B*, *Hasskarlhana* und *Pahudiana* höchst werthvolle Medicinalrinden, während *officinalis*, *Calisaya D* und *E* zu grossen Hoffnungen für die Fabrication berechtigen. *Cinchona succirubra* könnte bei verbessertem Aeussern wohl noch für den pharmaceutischen Verkehr verwendet werden, während es nach heutiger Anschauung schwer hält, der *C. caloptera* einen passenden Wirkungskreis anzuweisen.

Den 5. August 1873.

Correspondenzen.

314. A. Henninger, aus Paris 29. Juli 1873.

Akademie, Sitzung vom 14. Juli.

Hr. Thomsen hatte vor ungefähr einem Jahre auf die Verschiedenheiten, welche zwischen den älteren und neueren thermischen Bestimmungen des Hrn. P. A. Favre herrschen, aufmerksam gemacht. Da beide Versuchsreihen (speciell die Wärmetönung bei der Fällung der Sulfate durch Chlorbarium) mit dem Quecksilbercalorimeter ausgeführt waren, so schloss Hr. Thomsen von Neuem auf die Unbrauchbarkeit dieser Methode. Hr. Favre zeigt nun heute, dass die Differenzen, welche zwischen seinen älteren und neueren Bestimmungen bestehen, einer ganz anderen Ursache zuzuschreiben sind, nämlich dem Einflusse der Temperatur, bei der die Doppelzersetzung zwischen Chlorbarium und einem Sulfat ausgeführt wird. Hr. Favre hat seine Versuche bei den Temperaturen 8° , 19° und 24.5° angestellt und folgende Resultate erhalten: Die Temperatur des Calorimeterwassers beeinflusste wenig die Auflösungs- und Wärmetönung eines Salzes: so fand er z. B. für krystallisirtes schwefelsaures Natrium $\text{SO}_4 \text{Na}_2 + 10 \text{H}_2 \text{O}$ bei $19^{\circ}.85$ — 19968 Cal. und bei $8^{\circ}.70$ — 19430 Cal.; dagegen hat die Temperatur einen enormen Einfluss auf die Wärmetönung bei der Zersetzung eines Sulfats durch Ba Cl_2 ; so wurde beispielsweise bei $\text{SO}_4 \text{Na}_2 + 10 \text{H}_2 \text{O}$, bei $24^{\circ}.65$ + 2324 Cal., bei $19^{\circ}.85$ + 2560 Cal. und endlich bei $8^{\circ}.70$ 3289 Cal. gefunden.

Die Erklärung dieser Thatsachen muss ferneren Untersuchungen vorbehalten werden.

Hr. H. Debray kritisirt die Versuche von Myers (diese Ber. VI, p. 11) über die Dissociation des rothen Quecksilberoxyds und widerlegt die Schlussfolgerungen, welche dieser Forscher daraus gezogen hat. Wenn Hr. Myers gefunden, dass über 400° keine Maximalspannung mehr existirt, sondern, dass die Zersetzung continuirlich ist,

so liegt nach Hrn. Debray der Grund darin, dass nicht alle Theile des Apparates auf diese Temperatur erhitzt sind. Das Verbindungsrohr des Apparates mit der Quecksilberpumpe ist nothwendigerweise auf viel niedrigerer Temperatur, und das durch die Zersetzung des Oxyds gebildete Quecksilber muss sich nach und nach da verdichten. Das Metall wird also allmählig aus dem Raume des Apparates weggeführt und so der Einwirkung des Sauerstoffs entzogen; die Spannung des letzteren muss somit beständig zunehmen. Hr. Debray glaubt daher, dass die Schlüsse, welche Hr. Myers aus seinen Versuchen gezogen hat, nicht gerechtfertigt sind.

Hr. Lorin zeigt an, dass es ihm gelungen, das Oxalin des Glycerins darzustellen; dasselbe bildet einen festen seidenglänzenden Körper, der in der Hitze schmilzt, Kohlenoxyd entwickelt und Glycerin zurücklässt. Ammoniak erzeugt damit Oxamid¹⁾.

Die HH. Roux und Sarrau beschreiben einen Apparat zur Bestimmung der Wärmeentwicklung bei der Detonation des Pulvers, und führen einige Resultate, welche sie mit französischen Pulversorten erhalten, an.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 18. Juli.

Die HH. D. Tommasi und H. David beschreiben das gemischte Anhydrid der Essigsäure und Pikrinsäure $\left. \begin{matrix} C_6 H_2 (NO_2)_3 \\ C_2 H_4 O \end{matrix} \right\} O$ welches beim Erhitzen von Pikrinsäure mit Essigsäureanhydrid entsteht. Dasselbe bildet ein krystallinisches bei 75—76° schmelzendes Pulver, welches sich in Alkohol, Aether, Essigäther und Säure leicht auflöst; Alkalien spalten es leicht in Pikrinsäure und Essigsäure.

Hr. Stamm besitzt die entfärbende Wirkung, welche hydro-schwefligsaures Natrium auf Anilinfarben in der Hitze ausübt, zur Bestimmung der letzteren; die Versuche müssen in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt werden. Die Entfärbung ist für alle Farben vollständig, mit Ausnahme des Fuchsin, das eine gelbe Flüssigkeit liefert. 1 Mol. Farbstoff verbraucht eine Menge Hydrosulfit, die 2 Mol. Kupferoxyd entspricht; die Methode gestattet somit die Bestimmung des Molekulargewichts der Farbstoffe. Hr. Stamm hat gefunden, dass das Hofmann'sche Methylviolett genau dasselbe Molekularge-

¹⁾ Wenn die Verbindung des Hrn. Lorin, über deren Darstellung er durchaus keine Angaben macht, welche er übrigens nicht analysirt, wirklich der Oxaläther des Glycerins $C_2 H_4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ O \cdots CO \\ | \\ O \cdots CO \end{matrix} \right.$ wäre, so müsste er nach den Untersuchungen

von Hrn. Tollens und Ihres Correspondenten beim Erhitzen Kohlensäure und Allylalkohol und keineswegs Kohlenoxyd und Glycerin ergeben. A. H.

wicht wie das Pariser Violett besitzt. Die Untersuchungen des Hrn. Prof. Hofmann finden hierin eine Bestätigung.

Hr. Ch. Friedel berichtet über ein neues Mineral, dem er den Namen Delafossit beilegt; dasselbe befand sich in mehreren Pariser Sammlungen als Graphit von Catherinenburg (Sibirien), aus Amerika und aus Böhmen aufgeführt. Es besteht aus einer Verbindung von Eisenoxid und Kupferoxydul $\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{Cu}_2\text{O}$; es besitzt bei 25° die Dichte 5.07 und die Härte 2.5. Hr. Friedel hat versucht, das Mineral künstlich durch Erhitzen von Kupferoxydul mit Eisenchlorid darzustellen (in zugeschmolzenem Rohre auf 250°), dabei aber schöne Krystalle von Atacamit (wasserhaltiges Kupferoxydchlorid) erhalten.

Hr. E. Grimaux legt der Gesellschaft seine Arbeit über das aromatische Glycerin, das Stycerin, vor, worüber ich letztthin berichtet habe.

Die HH. Schützenberger und Quinquan haben die Absorption und Entwicklung des Sauerstoffs durch Wasserpflanzen und Bierhefe studirt; die Bestimmungen wurden nach dem neuen Verfahren der Sauerstoffbestimmung ausgeführt.

Akademie, Sitzung vom 21. Juli.

Hr. Jacquemin beschreibt die Einwirkung der Jodsäure auf Pyrogallol und benutzt die entstehende rothbraune Färbung zum Nachweis der Jodsäure. Die Sitzung bot ausser Mittheilungen von Hrn. Friedel und den HH. Tommasi und David, worüber ich oben berichtet, nichts Chemisches dar.

315. R. Gerstl, aus London den 12. August.

Die HH. Gladstone und Tribe haben in ihren Untersuchungen über die Einwirkung des von ihnen in chemische Operationen eingeführten Kupfer-Zink-Paares auf organische Verbindungen neue interessante Resultate gewonnen.

Die leichte Zerlegbarkeit der Aethyl- und Amyljodide¹⁾ liess eine gleiche Reaction mit Propyljodid erwarten, und da diese Verbindung in einer isomeren Modifikation existirt, so war noch ein besonderer Grund für die Ausführung des Experimentes vorhanden. Beim Erwärmen von Isopropyljodid mit dem Cu-Zn-Element auf 50°C . zeigt sich schon nach einigen Minuten ein leichter Nebel im Operationskölbchen, und bald darauf beginnt eine lebhafte Gasentwicklung. Erhöhung der Temperatur auf 100° bringt keine Veränderung im

¹⁾ Diese Berichte VI, 200 und 454.

Verlaufe der Reaktion hervor. Bei abermaliger Vermehrung der Wärme, auf 132° bis 138°, entwickelte sich jedoch eine weitere Menge von Gas. Im Kolben blieb ein, bei gewöhnlicher Temperatur flüssiger, Körper und ein in selbem theilweise gelöster fester — wahrscheinlich Jodzink — zurück.

Das bei 50° frei gewordene Gas wurde, nach Waschen mit Alkohol und Wasser, mit Nordhäuser Schwefelsäure behandelt, — es absorbirte diese ungefähr 45 pCt. dem Volum nach. Der von der Schwefelsäure nicht zurückgehaltene Theil gab in der Verbrennungsanalyse Zahlen, die denen des Propylwasserstoffs entsprechen. Ein Theil des Gases, das nicht mit Schwefelsäure behandelt worden war, wurde gleichfalls verbrannt, und aus den gefundenen Zahlen wurden unter Rücksichtnahme auf den Umstand, dass etwa 55 pCt. des benützten Materials Propylhydrid ist, die übrigen 45 Volumtheile als Propylen erkannt.

Das bei der höheren Temperatur entbundene Gas war ebenfalls, wie das vorstehende, ein Gemenge von nahezu gleichen Raumtheilen Propylwasserstoff und Propylen.

Befeuchtet man das Cu Zn-Element, bevor es in das Jodid gebracht wird, mit etwas Wasser, so tritt Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Die resultirenden Gase sind, wie im vorherigen Falle, Propylwasserstoff und Propylen; nur beträgt die Menge des letzteren weniger als 10 pCt.

Am schnellsten und lebhaftesten geht aber die Einwirkung von Statten, wenn dem Jodide etwas Alkohol zugesetzt worden ist. Die Reaction beginnt bei 9° und wird nach zwei bis drei Minuten so stürmisch, dass man den Kolben mit Kühlmitteln zu umgeben hat; demungeachtet aber ist die Reaction nach weitem 3—4 Minuten beendet. Die Menge des entwickelten Propylwasserstoffs ist zwar geringer als die von der Theorie verlangte (5 CC. Jodisopropyl sollten 1150 CC. Hydrid geben, lieferten aber nur 913 CC.), allein dies dürfte erklärt werden durch den Umstand, dass das Gas etwas in Wasser löslich ist, und sodann dadurch, dass der rasche Gasstrom Dämpfe von unzerlegtem Jodid mit sich reisst.

Verschieden ist das Verhalten des normalen Jodpropyls, wenn mit dem Cu Zn-Paare in Berührung gebracht. Eine Portion solchen Jodides, Siedep. 101°, gab selbst nach standelangem Erwärmen auf 50° kein Zeichen einer Einwirkung. Erhöhung der Temperatur auf 80° rief wohl weisse Nebel hervor, allein das entwickelte Gas war von kaum wahrnehmbarer Menge. Steigern der Temperatur auf 117° führte zu keinem bessern Resultate. Die in diesem Falle in der Flasche bleibende Flüssigkeit (das Erhitzen fand mit umgekehrt aufgesetztem Kühlrohr statt) wurde im Kohlensäurestrom destillirt und das Destillat auf Gehalt an Zink geprüft; die Menge desselben ent-

sprach 75 pCt. Zinkpropyl, die von der Theorie verlangte Quantität auf 100 angesetzt.

War das Metallpaar vor seiner Verwendung mit Wasser benetzt worden, so trat wohl Reaction schon bei 13° ein, allein sie verlief sehr langsam, — 5 CC. Jodid erforderten 84 Stunden, um 884 CC Gas zu entbinden. Dieses Gas passirte ohne Volumverminderung durch Nordhäuser Schwefelsäure.

Schneller, wie in allen analogen Fällen, vollzog sich die Zersetzung des Jodides, wenn selbem etwas absoluter Alkohol zugesetzt worden war.

Die Verfasser untersuchten auch das Verhalten von blosser Zinkfolie mit Jodisopropyl und schliessen ihre Mittheilung mit einem Resumé der Unterschiede in dem Verhalten der zwei Jodide unter den beschriebenen Umständen.

Das Isopropyljodid wird bei seinem Siedepunkte (89°) von blossem Zink schon zerlegt, während das normale Jodid bei 100° noch nicht angegriffen wird.

Eine Temperatur von 50° ist genügend, um die isomere Verbindung durch das Cu—Zn-Element zu zersetzen; der normale Körper muss auf wenigstens 80° zu diesem Zwecke gebracht werden.

In dieser Zersetzung spaltet sich eine Hälfte der Isoverbindung in permanentes Gas; Nichts, oder nur sehr wenig vom Normalkörper spaltet sich in dieser Weise.

Die in einem Falle sich ergebende Flüssigkeit (Zink-Isopropyl?) ist sehr wenig flüchtig; die Flüssigkeit im andern Falle (Zinkpropyl) steigt, trotz hohen Siedepunktes, leicht in Dämpfen auf. Erstere geht bei 130° in Gas und metallisches Zink auf; letztere destillirt unverändert über.

Die Einwirkung des Paares auf Jodpropyl und Wasser, oder Jodid und Alkohol ist eine lebhaftere mit dem Isokörper als mit dem normalen.

Vergleicht man diese Resultate mit den mit Aethyl- und Amyljodid erhaltenen, so sieht man, dass das normale Jodpropyl, und nicht dessen Isomeres, das Analogon der obigen zwei ist. Der einzige Unterschied hier scheint die Nichtbildung von krystallinischem Jodpropylzink zu sein.

In einem der vielen Versuche wurde ein bei ungefähr 146° siedendes Zinkpropyl erhalten, das bei Berührung mit der Luft Feuer fängt. Verfasser vermuthen, dass es identisch mit dem von Cahours erhaltenen sei.

316. Specifications von Patenten für Frankreich.

94380. Descoubet, Elboeuf, Seine-Infér. „Verfahren zur Erzeugung des Glanzes der Wollstoffe.“

Datirt 12. März 1872.

Mittels einer besonderen Vorrichtung wird der Stoff gegen eine polirte Fläche gedrückt, wogegen er sich reibt, und wo er gleichzeitig mit gespanntem Wasserdampf imprägnirt wird. Der Grad des Glanzes hängt von der Temperatur des Dampfes ab.

94435. Roche. Gewinnung von schwefelsaurem Ammoniak.“

Datirt 7. März 1872.

Der Erfinder verwendet die bei der Destillation der bituminösen Schiefer erhaltenen ammoniakalischen Wässer, indem er sie mit den sauren theerigen Produkten neutralisirt, welche bei der Behandlung der rohen oder schon destillirten Schieferöle gewonnen werden. In der neutralen Flüssigkeit scheidet sich der Theer auf der Oberfläche ab und kann abgehoben werden; man verwendet ihn als Brennmaterial zum Eindampfen der wässrigen Flüssigkeit und erhält Ammoniumsulfat.

94460. Moulin et Dolé, Channy, Aisne. „Wiedergewinnung von Zinn aus Weissblech-Abfällen.“

Datirt 9. März 1871.

Man behandelt die Weissblechabfälle mit Chlor, Königswasser oder mit flüssiger oder gasförmiger Salzsäure. Letzteres Reagens ergibt die besten Resultate; man füllt kammerförmige Räume mit den Abfällen an und zwar in der Art, dass das Salzsäuregas zwischen allen Stücken circuliren kann und lässt aus Kochsalz und Schwefelsäure bereitete Salzsäure eintreten. Das Eisen wird unter diesen Umständen kaum angegriffen, so lange noch freies Zinn vorhanden, und man kann daher leicht den Punkt bestimmen, wo die Operation unterbrochen werden muss. Die Stücke werden mit wenig Wasser abgespült und das Zinn in der Lösung durch Eisen oder Zink niedergeschlagen; endlich wird es mit Wasser, verdünnter Schwefelsäure und von Neuem mit Wasser gewaschen, getrocknet und geschmolzen.

94461. Muschamp. „Explosive Substanz.“

Datirt 11. März 1872.

Dieselbe besteht aus einer Nitrocellulose, welche aus hartem Holze bereitet wird. Das Holz wird mit Hilfe von Walzen zerkleinert, mit Natronlauge unter einem Drucke von 3—5 Atm. erhitzt, mit Wasser ausgewaschen, in einer Turbine und zuletzt im Luftbade getrocknet. Die so zubereitete Cellulose wird während 24—30 Stunden in eine Mischung von 1 Th. Salpetersäure (Dichte 1.4—1.5) und 2 Th. Schwefelsäure (Dichte 1.80—1.84) eingeweicht, darauf herausgenommen, mit Wasser während etwa 20 Tage ausgewaschen, in eine Potaschelösung (28 Grm. pro Liter) eingetaucht, von neuem gewaschen und in der Turbine und zuletzt bei sehr mässiger Hitze getrocknet. Man erhält so eine sehr explosive Substanz, deren Explosionsstärke man noch steigern kann, indem man sie in eine Kali- oder Natronsalpeterlösung eintaucht. Sie leistet als Sprengmittel gute Dienste. Für Kriegszwecke muss ihre Explosionskraft vermindert werden durch ein kürzeres oder längeres Eintauchen in eine Lösung von Zinkvitriol oder Stärkewasser.

Die Säuren, welche zu der ersten Bereitung gedient haben, können zu einer zweiten und selbst dritten Operation dienen und liefern weniger explosive Produkte.

94466. Poussier. „Bereitung und Anwendung der Borate.“

Datirt 9. März 1872.

Man bereitet die Borate, indem man das natürliche Calciumborat oder Doppelborat von Calcium und Magnesium bei 80—100° mit dem Chlorid oder Nitrat des

entsprechenden Metalls behandelt. Chlorchrom ergibt ein dunkelgrünes Salz, welches in der Malerei angewendet werden kann. Kupferborat ist blau; es findet seine Anwendung als Oelfarbe und hauptsächlich in der Porcellanmalerei. Das Doppelborat des Kupfers und Zinks erfüllt denselben Zweck.

In gleicher Weise bereitet man die Borate von Mn, Zn, Cd, Co, Pb, Bi, Sn. Das Eisenoxydborat giebt als Oelfarbe einen gesättigten braunen Farbenton.

Lässt man bei 80—100° Chloraluminium auf Calciumborat einwirken, so erhält man eine syrupförmige, fast unkrystallisirbare Lösung, welche zur Herstellung einer mehr oder weniger schmelzbaren Glasur verwendet werden kann, je nachdem man eine grössere oder geringere Proportion Calciumborat, Zinkoxyd, Bleioxyd oder Zinnoxid beimischt. Die Glasur kann durch andere Borate verschieden gefärbt werden; letztere können dazu roh, d. h. ohne gewaschen zu sein, angewendet werden.

94469. Surbayroles, Lille, Dép. du Nord. „Apparat zur Erschöpfung des Rübenbreies.“

Datirt 27. März 1872.

Das Patent beschreibt einen Apparat, welcher die Erschöpfung des Rübenbreies mit möglichst kleinster Wassermenge mit Hilfe von comprimierter Luft erzielt. Der Apparat besteht aus einem langen geschlossenen Cylinder, der unten seiner ganzen Länge nach ein Sieb trägt, und in dem sich eine Schraube bewegt, welche den Brei von einem Ende des Cylinders nach dem anderen fortschiebt. Unter dem Sieb befindet sich ein Raum, der in 5 Fächer getheilt ist, in welchen der Rübensaft sich ansammelt; an dem oberen Theil des Cylinders sind 6 Tubuli angebracht und zwar in der Art, dass der zweite sich über dem ersten Fach, der dritte über dem zweiten Fach des unteren Raumes befindet. Durch den ersten Tubulus wird die Luft in den Cylinder comprimirt; die 5 anderen Oeffnungen stehen mit 5 Pumpen in Verbindung, welche den Rübensaft in den unteren Fächern schöpfen und auf die noch weniger ausgelaugten Theile der Rübenmasse giessen. So z. B. gelangt der Saft des Faches Nr. 2 durch den Tubulus Nr. 2 auf den über Fach Nr. 1 befindlichen Rübenbrei.

Der Brei gelangt in den grossen Cylinder durch einen kleinen an dem Boden des ersteren befindlichen Cylinder, der ebenfalls mit einer Schraube versehen ist, welche die Rübenmasse aus einem grossen Behälter empfängt und gegen eine zwischen beiden Cylindern befindliche bewegliche Platte drückt. Dieselbe öffnet sich nur in das Innere des grossen Cylinders, und bildet folglich ein Klappventil, welches das Entweichen der comprimierten Luft verhindert.

Der grosse Cylinder trägt an dem anderen Ende eine rechtwinklige Fortsetzung, in die die erschöpfte Rübenmasse fällt.

94479 und Zusätze. Delaunay, Paris. „Instrument zur Bestimmung des Alkohols in Flüssigkeiten.“

Datirt 11. März 1872.

Der Patentinhaber beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung des Alkohols in den alkoholischen Flüssigkeiten, welches sich auf die verschiedene Ausdehnbarkeit der Mischungen von Alkohol und Wasser gründet (die gelösten Salze und festen Stoffe beeinflussen nur wenig die Ausdehnung der Flüssigkeiten). Der Apparat ist ein Dilatometer, dessen Röhre eine besondere Graduation trägt, welche direct die Procente Alkohol anzeigt, und in dessen Reservoir ein Thermometer eingeschmolzen ist, das die Temperaturgrenzen anzeigt, zwischen denen die Bestimmung ausgeführt werden muss.

In einem Zusätze wird ein Aërometer mit besonderer Skala beschrieben, welches ebenfalls zur Bestimmung des Alkohols dient. Man bringt das Instrument in die zu untersuchende Flüssigkeit und beschwert es durch etwas Sand, bis es bis zum Nullpunkt der Skala einsinkt. Darauf verjagt man den Alkohol durch Destillation, bringt den Rückstand durch Wasserzusatz auf das ursprüngliche Volumen, taucht das Aërometer von Neuem ein und liest direct den Alkoholgehalt an der Skala ab.

94483. Gibou, Dusart und Bardy. „Fabrikation von Traubenzucker.“

Datirt 27. März 1872.

Siehe englisches Patent Nr. 812. 1872. t. VI. p. 205.

94531. Pongowski, Dép. du Vaucluse. „Umwandlung von Sulfaten in Carbonate in der Kälte.“

Datirt 27. März 1872.

Das Verfahren gründet sich auf die Wechselerzersetzung der Alkalisulfate und des sauren Calciumcarbonats, welche Alkalicarbonat und Gyps liefert. Man bringt in einen Behälter aus Mauerwerk oder einem anderen passenden Material die Alkalisulfatlösung, setzt eine etwas grössere als theoretisch erforderliche Menge fein gepulverten Kalksteins hinzu, bedeckt den Behälter mit einem schliessenden Deckel und führt unter beständigem Umrühren einen Strom Kohlensäure durch die Flüssigkeit. Es bildet sich saurer kohlensaurer Kalk, der sich mit dem Sulfat umsetzt und nach einer ziemlich langen Zeit (8 Stunden und mehr) ist die Umwandlung des Alkalisulfats in Alkalicarbonat vollständig. Man lässt alsdann absetzen, giesst von dem Niederschlage ab und dampft ein.

317. Specifications von Patenten für Grossbritannien und Irland.

1362. R. Fish, Hornsey bei London. „Wiederbelebung von Eisenoxyd.“

Datirt 4. Mai 1872.

Um das bei der Reinigung von Leuchtgas in Schwefelverbindung übergeführte Eisenoxyd wiederzubeleben, leitet Patentinhaber ein Gemenge von Luft und Wasserdampf in den Behälter, von dem die Zufuhr von Leuchtgas abgeschlossen worden ist, und bewirkt so die Wiederoxydation des Reinigungsmaterials in bequemerer Weise und kürzerer Zeit als im üblichen Verfahren, wo das benutzte Oxyd herausgenommen und an der Luft ausgebreitet werden muss.

1373. T. J. Dennen u. A. Hentschel, London. „Fleisch-Präservirung.“

Datirt 6. Mai 1872.

Casein wird in ammoniakalischem Wasser gelöst, die Lösung mit Salpeter und Salz, oder Salpeter, Salz und Zucker versetzt, das zu bewahrende Fleisch in diese Mischung getaucht, zum Trocknen aufgehängt und, nachdem es trocken geworden, mit einer schwachen Alaunlösung oder Essig überstrichen. Der nächste Process ist das Eintauchen des so vorbereiteten Fleisches in eine aus oberwähnter Caseinlösung und Glycerin bestehende Mischung (soviel Glycerin zuzusetzen, als erforderlich, um die Flüssigkeit syropdick zu machen), Trocknen, Wiederholen dieses Eintauchens und Trocknens je nach der Dicke des dem Fleische zu ertheilenden Ueberzuges, und schliesslich Gerben dieser Hülle mittelst Alaunlösung oder Essigsäure.

1375. C. Viel, London. „Flüssigkeit zum Reinigen von Linnen.“

Datirt 26. Mai 1872. P. P.

Die folgende Flüssigkeit soll zum Fortschaffen von Flecken (nicht gesagt, welcher Natur) aus Linnen sehr erfolgreich sein:

18 Gallonen Wasser
4 Pfund Salzsäure
1 Quart Braunsteinlösung
21 Pfund Soda
4 Pfund Chlorkalk.

1376. D. G. Fitz-Gerald und B. C. Molloy, London. „Verbesserte Elektrolyse.“

Datirt 6. Mai 1872.

Die Patentbeschreibung reclamirt im Allgemeinen die Verwendung von Coak (oder einer andern Kohlenart), das mit Paraffin getränkt worden ist, zu Electroden, und führt dann als specielle Application die Zersetzung von Kochsalz in Lösung, behufs Gewinnung von Chlor zu Bleichwecken an¹⁾.

1377. J. D. Culp, Gilroy, Californien, V. St. „Behandlung von Tabak.“

Datirt 6. Mai 1872.

Die Tabaksblätter werden unmittelbar nach dem Einsammeln in etwa zwei Fuss hohe Schichten gehäuft, ein bis drei Tage schwitzen gelassen und nachher zum Trocknen horizontal auf Lattenwerk ausgebreitet, nicht, wie allgemein üblich, vertical aufgehängt. Das abwechselnde Aufhäufen, behufs Schwitzens, und Trocknen muss mehrmals wiederholt werden.

Durch diese Behandlungsweise soll der Tabak eine gleichmässige, schöne, braune Farbe erhalten und ferner sein Aroma besser bewahren, als wenn vertical hängend und ohne vorhergehendes Schwitzen getrocknet.

1382. J. H. Johnson, London. (Für G. M. Wells, Boston, V. St.) „Behandlung von Kornfrucht.“

Datirt 6. Mai 1872.

Um Getreide seiner Keimfähigkeit zu berauben, behandelt man es in geschlossenen Gefässen mit Dampf und setzt es nachher in Trockenkammern einem Strome warmer oder kalter Luft aus.

1383. J. H. Johnson, London. (Für C. G. A. Peillon, Paris.) „Künstliches Feuermaterial.“

Datirt 6. Mai 1872. P. P.

Kohlenstaub oder sonst ein als Feuermaterial verwendbarer Stoff wird, mit Petroleum vermengt, zu Ziegeln geformt.

1384. B. J. B. Mills, London. (Für D. Demeure, Chatelet, Belg.) „Luftheizung.“

Datirt 6. Mai 1872.

Um Luft für Heizzwecke in vortheilhafter Weise zu erhitzen, wird ein System horizontaler Röhren, die mittelst Syphonen mit einander communiciren, vorgeschlagen. Der Apparat kann ohne beigegebene Zeichnung nicht wohl beschrieben werden, und ich verweise daher auf die Originalspecification.

1394. F. L. L. Danchell, Horwich, Engl. „Filter-Medium.“

Datirt 7. Mai 1872.

Vegetabilische oder thierische Abfälle, oder auch feste Cloakenrückstände, vermengt mit Lehm, Kreide, Gypa und nachher gebrannt, geben ein zum Filtriren von Cloakenflüssigkeiten gut geeignetes Material. Man nehme solche Mischverhältnisse, dass die Mineralbestandtheile nach dem Filtriren etwa 85 bis 90 pCt. betragen.

Derartiges Filtermaterial mag auch zum Filtriren von Trinkwasser, Zuckerlösungen u. s. w. verwendet werden, nur vermeide man in diesem Falle die Bei-

¹⁾ Anmerkung des Berichterstatters. Es wird versichert, dass dieses Verfahren in einigen Seeplätzen, unter anderem in St. Lawrence bei Margate, in grossem Maassstabe auf die Zersetzung des Meerwassers (d. h. der Chloride desselben) angewendet und zweckentsprechend gefunden wird.

Mischung thierischer Abfälle oder sonst widriger Substanzen und nehme statt derselben Torf.

1395. A. Slater, Liverpool. Drucken nach Photographie.
Datirt 7. Mai 1872. P. P.

Die Specification schlägt die folgenden drei Prozesse zum Vervielfältigen von Photographien mittelst Steindruck vor:

1. Von der negativen Platte wird das Bild auf ein Gelatineblatt übertragen, das Blatt wird zweimal mit Druckfarbe überwalzt, das Bild von demselben dann auf lithographisches Transferpapier und von diesem auf den Stein gebracht. Die zum zweitenmal verwendete Farbe muss eine von der ersten verschiedene Consistenz besitzen.

2. Das Bild des Gelatineblattes wird in Typenmetall gepresst, der Metallabdruck mit Farbe belegt und wieder wie oben verfahren.

3. Man producirt ein unentwickeltes Bild auf einem Häutchen von mit Alaun versetzter Gelatine, setzt es dem durch eine negative Platte passirenden Lichte aus, übersieht dann das Häutchen in Aufeinanderfolge mit zwei Druckfarben und verfährt wieder wie im ersten Falle.

1409. J. H. Johnson, London. (Für *La Société Metallurgique pour l'Exploitation des Procédés Ponsard*, Paris.) „Eisen- und Stahlfabrikation.“

Datirt 8. Mai 1872.

Das Verfahren bezweckt die Gewinnung von Schmiedeeisen und Stahl unmittelbar aus den Erzen. Das Princip des Processes ist das Behandeln des mit Holzmateriale gemengten Erzes auf einem Flammenherde mit aus einem Regenerator kommenden Kohlenoxydgas, und das Wesentliche des Patentes ist die eigenthümliche Construction der Oefen.

1410. J. H. Johnson, London. (Für Du Lin und Guillemare, Paris.) „Künstlicher Dünger.“

Datirt 8. Mai 1872. P. P.

Der neue Düngstoff besteht aus den in der Stearinfabrikation erhaltenen, mit Fettstoffen imprägnirten Gypsrückständen und Gaswässern, Cloakenstoffen u. s. w.

1415. B. French, Rochester, V. St. „Schmier-Composition.“

Datirt 9. Mai 1872.

Ein bei Siedehitze zusammengerührtes Gemisch von

Petroleum	1 Gallone
Graphit	14 Unzen
Bienenwachs	$\frac{1}{2}$ Unze
Talg	$1\frac{1}{2}$ Unzen
Actinatron	$\frac{1}{2}$ Unze

soll sich besonders gut als Schmiere für Maschinen bewähren.

1420. K. H. Cornish, London. „Reinigung von Gasröhren.“

Datirt 10. Mai 1872.

Um aus dem die Retorten mit dem Gaseservoir verbindenden Röhrensysteme den Theer fortzuschaffen, wird ein Strom überhitzten Wasserdampfes in dasselbe eingeführt. Ein Theil des Theers fließt in die Retorten zurück, deren Thätigkeit man nicht zu unterbrechen braucht, so lange Sorge getragen wird, dass der Dampf in überhitztem Zustande in dieselbe gelangt.

1421. J. Robey, Manchester. „Filtermaterial für Cloakenflüssigkeiten.“
Datirt 10. Mai 1872.

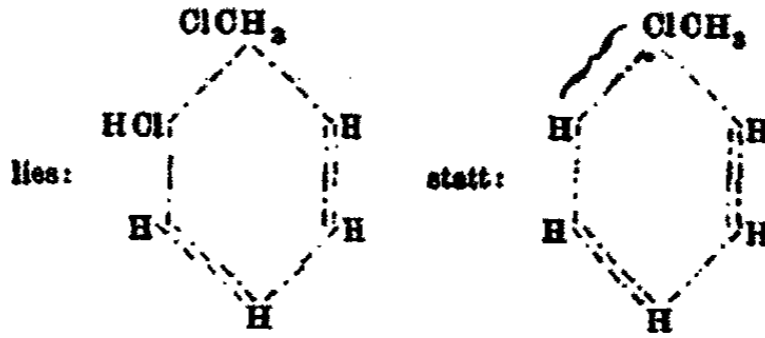
Das zu obigem Zwecke vorgeschlagene Material ist calcinirte Ackererde, namentlich solche, die reich an Humus und kieselreicher Thonerde ist.

1422. G. T. Bonsfield, Brixton bei London. (Für H. A. V. Post.)
„Puddelöfen.“
Datirt 10. Mai 1872.

Die gegenwärtig üblichen mechanischen Puddelöfen sind entweder geschlossen, um eine horizontale Axe sich drehende Cylinder, oder offen, um eine verticale Axe rotirende Pfannen. Erstere verlangen eigene Mechanismen, um während des Herausnehmens der gepuddelten Waare die Hitze abzuschliessen; die zweite Art erlaubt ein minder inniges Umrühren der geschmolzenen Masse. Beide Uebelstände werden in der neu vorgeschlagenen Einrichtung vermieden. Die offene Schmelzpfanne dreht sich auf einer gegen die Senkrechte um 45° geneigten Axe. Diese Construction gestattet ein ebenso inniges Durcharbeiten der Masse wie der cylindrische Ofen und besitzt, wie der verticale Drehofen, den Vortheil, dass man die Metallmasse entfernen kann, ohne die Hitzezufuhr abzuschneiden zu müssen.

Berichtigungen:

- No. 12. Seite 797, Zeile 16 v. o. lies: „(Diese Ber. 1872, Seite 202)“ statt: „Diese Ber. S. 202.“
- 797, - 21 v. o. lies: „der acetylierten“ statt: „der acetylirten Amidogruppe.“
- 798, - 7 v. o. lies: „ $C_6H_5Br \cdot (NH_2)_2 \cdot HCl$ “ statt: „ $C_6H_5Br \cdot NH_2)_2 \cdot HCl$.“
- 798, - 29 v. o. lies: „Benzanlid“ statt: „Benzanilin.“
- 789, - 85 v. o. lies: „ $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot NHC_6H_5 \cdot CO \cdot HCl$ “ statt: „ $C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot NH_6 \cdot CHCO$.“
- 826, - 5 lies: „Pivalinsäure“ statt: „Pinalinsäure.“
- 861, - 5 v. o. lies: „physiologischen“ statt: „önanthologischen.“
- 791, - 7 v. u. lies: „ $C_6H_5Cl \cdot CH_2 \cdot SO_2ONa$ “ statt: „ $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2ONa$.“
- 791, - 3 v. u. lies: „ $(C_6H_5Cl \cdot CH_2 \cdot SO_2O)_2 \cdot Cu$ “ statt: „ $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2ONa$.“
- 795, - 12 v. o.



- No. 13. - 957, - 38 lies: „Acetylen“ statt: „Methylen.“
- 958, - 30 lies: „30.01“ statt: „39.01.“
- 961, - 24
- lies: $\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ C \\ | \\ CH \end{array}$ statt: $\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ C \\ | \\ C \end{array}$

Nächste Sitzung: Montag, 13. October.

Sitzung vom 13. Oktober 1873.

Präsident: Hr. Bammelsberg.

Nachdem das Protocoll der letzten Sitzung genehmigt ist, begrüsst der Präsident das auswärtige Mitglied Hrn. Dr. Schad aus Warrington, welcher als Gast der Sitzung beiwohnt.

Gewählt werden:

als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Dr. Seybel jun. in Wien,

Dr. Roberto Edtardson Meeks in Bonn,

Dr. Eugen Baumann, Assistent am physiologisch-chemischen Laboratorium in Strassburg,

Dr. Tappeiner in Tübingen,

Joseph von Boguski in Warschau.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

- 1) Ferd. Fischer: Das Trinkwasser, seine Beschaffenheit, Untersuchung und Reinigung. Vom Verfasser.
- 2) K. Birnbaum: 1) Leitfaden der chemischen Analyse für Anfänger.
2) Ein Stück Alchemie aus dem Anfange des neunzehnten Jahrhunderts. Vom Verfasser.
- 3) Friedr. Kohl: Geschichte der Jacquard-Maschine. Vom Verein zur Beförderung des Gewerbfleisses in Preussen.
- 4) H. Schröder: Dichtigkeitsmessungen. Vom Verfasser.
- 5) H. Struve: Erfahrungen auf dem Gebiete der gerichtlichen Chemie (zwei Abhandlungen). Vom Verfasser.
- 6) Ed. Donath: Monographie der Alkoholgährung als Einleitung in das Studium der Alkoholgährung. Vom Verfasser.

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

- 1) Annalen der Landwirthschaft. No. 60—81.
- 2) Deutsche Industriezeitung. No. 31—41.
- 3) *Moniteur scientifique*. Août, Septembre, Octobre.
- 4) Archiv für Pharmacie. Juli, August, September.
- 5) Chemisches Centralblatt. No. 27—40.
- 6) *Revue scientifique*. No. 5—15.
- 7) Monatsberichte der Acad. der Wissenschaften zu Berlin. Februar, März, April.
- 8) *The American Chemist*. July, August.
- 9) *School of Mines, Columbia College*. 1872—1873.

- 10) *Revue hebdomadaire*. No. 27--37.
- 11) *Bulletin de la Société chimique de Paris*. No. 3, 4, 5, 6, 7.
- 12) *Bulletin de l'Académie royale de Belgique*. No. 6, 7, 8.
- 13) *Zeitschrift für analytische Chemie*. Heft 2.
- 14) *Sitzungsberichte der K. K. Academie der Wissenschaften zu Wien*. Januar, Februar, März.
- 15) *Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt zu Wien*. No. 10, 11.
- 16) *Archives des sciences phys. et nat.* Août, Septembre.
- 17) *Repertorium der Pharmacie*. Heft 7, 8 u. 9.
- 18) *Verhandlungen der schweiz. naturforsch. Gesellschaft zu Freiburg*. 1872.
- 19) *Journal of the Chemical society*. August, September, October.
- 20) *Annales der Chemie und Pharm.* Bd. 168. 2, 3.
- 21) *Jahresbericht der Technologie*. 1872.
- 22) *Vierteljahrsschrift für praktische Pharmacie*. Heft 4.
- 23) *Journal für praktische Chemie*. No. 8.

Durch Kauf:

- 1) *Comptes rendus*. Tome 77. 1--12.
- 2) *Polytechnisches Journal von Dingler*. Bd. 209. 1--6.

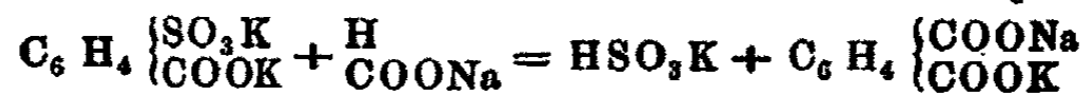
Mittheilungen.

318. Victor Meyer: Ueber die Einwirkung von Ameisensaurem Natron auf Sulfobenzoesäure und auf Benzoesäure.

(Eingegangen am 19. August.)

Im 13. Hefte dieser Berichte (dieser Jahrgang Seite 876) theilt V. v. Richter die interessante Beobachtung mit, dass Benzoesaures Kali mit Ameisensaurem Natron geschmolzen ein Gemenge von Isophthalsaurem und Terephthalsaurem Salz liefert.

Diese Mittheilung musste für mich ein besonderes Interesse haben: Vor fast 4 Jahren habe ich gezeigt, dass Sulfobenzoesaures Kali mit Ameisensaurem Natron geschmolzen Schwefligeaures und Isophthalsaures Salz liefert. Diese Reaction erklärte ich durch die Gleichung:



und nahm an, dass bei derselben die Gruppe SO_3K direct durch COONa ersetzt werde. Ich schloss hieraus, dass die Sulfobenzoesäure und folglich überhaupt die Reihe der Oxybenzoesäure in die Reihe der Isophthalsäure gehöre. Nach der genannten Untersuchung von V. v. Richter könnte es nun den Anschein gewinnen, als sei dieser Schluss unberechtigt gewesen; man könnte sich vorstellen, dass die von mir aufgefundene Reaction in einer andern Weise verlaufe, nämlich so, dass durch den Wasserstoff des Ameisensauren Natrons zuerst die Sulfogruppe eliminirt und so Benzoesäure regenerirt werde; die so gebildete Benzoesäure könnte nach der von V. v. Richter aufgefundenen Reaction in Isophthalsäure übergehen. Die nämlichen Ge-

sichtspunkte könnten für die gleichzeitig von mir ausgeführte Synthese der Benzoesäure und Naphtoesäure geltend gemacht werden; ich zeigte gleichzeitig, dass benzolsulfosaures und naphtalinsulfosaures Kali beim Schmelzen mit ameisensaurem Natron Benzoesäure und Naphtoesäure geben, welche Reaction ich in analoger Weise deutete. Auch für diese Reaction könnte man nach V. v. Richter den analogen Verlauf annehmen; es könnte auch hier die Sulfogruppe eliminirt werden, und das nascirende Benzol und Naphtalin könnte durch Einwirkung von ameisensaurem Natron in die Carbonsäure übergehen. Dieser Schluss ist für die Sulfobenzoesäure auch von V. v. Richter gezogen und in der genannten Abhandlung begründet und für wahrscheinlich erklärt worden.

Zweck der nachstehend mitgetheilten Untersuchung ist es, den experimentellen Beweis zu liefern, dass diese von V. v. Richter für möglich oder wahrscheinlich gehaltene Auffassung meiner Reaction unzulässig ist. Ich werde beweisen, dass die bei der Einwirkung von ameisensaurem Natron auf sulfobenzoesaures Kali entstehende Isophtalsäure ihren Ursprung nicht regenerirter Benzoesäure verdankt, und dass daher die von mir gezogenen Schlüsse durch die Beobachtung von V. v. Richter nicht berührt werden.

Bevor ich auf diesen Gegenstand, den Hauptpunkt dieser Abhandlung, eingehe, seien mir einige kurze Bemerkungen gestattet. Die von V. v. Richter gegebene Interpretation der Umsetzung von sulfobenzoesaurem Kali und ameisensaurem Natron hatte für mich von vorn herein wenig Wahrscheinliches, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Man kennt bisher zwei Modificationen der Sulfobenzoesäure, die gewöhnliche und die Parasulfobenzoesäure; die erste giebt beim Schmelzen mit Kali Oxybenzoesäure, die zweite Paraoxybenzoesäure; beide Säuren verhalten sich nun in ganz analoger Weise gegen Natriumformiat; die erstere giebt Isophtalsäure, welche, wie nachher gezeigt werden soll, absolut frei von jeder Spur Terephtalsäure ist; die zweite giebt reine Terephtalsäure, wie der Entdecker derselben, Remsen¹⁾, gefunden hat. Diese Thatsache spricht offenbar zu Gunsten der directen Ersetzung der Sulfogruppe durch Carboxyl. Denn wenn, wie V. v. Richter es für wahrscheinlich hält, zuerst Benzoesäure regenerirt würde, so wäre offenbar zu erwarten, dass beide Sulfobenzoesäuren dieselben Produkte liefern, und zwar die nämlichen, die Benzoesäure selbst giebt: ein Gemisch von Isophtalsäure und Terephtalsäure.

2. Senhofer²⁾ hat gezeigt, dass beim Schmelzen von toluol-

¹⁾ Diese Ber. V, S. 379. Nach einer gefl. Privatmittheilung des Hrn. Prof. Fittig entsteht hierbei keine Spur Isophtalsäure.

²⁾ Ann. Ch. Ph. 164. S. 184.

disulfosaurem Kali $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ SO_3K \\ SO_3K \end{cases}$ mit Ameisensaurem Natron eine der

Uvitinsäure isomere Toluoldicarbonsäure $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ COOH \\ COOH \end{cases}$ entsteht.

Es treten also bei der Reaction ebensoviel Carboxylgruppen ein, als Sulfogruppen eliminirt werden. Dieser Versuch spricht ebenfalls für die directe Ersetzung von SO_3H durch $COOH$; denn wenn die Sulfogruppe einfach eliminirt und durch Wasserstoff ersetzt würde, so sollte man erwarten, dass das gebildete nascirende Toluol sich mit Ameisensaurem Natron in Toluylsäure umsetze, gerade wie in meinen früheren Versuchen Benzoesäure und Naphtoesäure erhalten wurden.

Dass aus Sulfoterephtalsäure (Ascher) und aus Sulfobenzoesäure (Barth und Senhofer) mit Ameisensaurem Natron keine Tricarbonsäuren entstehen, ist für die Beurtheilung des Verlaufs der Reaction irrelevant und spricht nur dafür, dass, wie das obnehin wahrscheinlich, die zu erwartenden Benzoltricarbonsäuren bei der Reactionstemperatur nicht beständig sind und in die beständigen Dicarbonsäuren zerfallen.

3. Bei einer Wiederholung des von V. v. Richter beschriebenen Versuchs (Erhitzen eines Gemisches von 5 Gramm Benzoesaurem Kali und 10 Gramm Ameisensaurem Natron in der von ihm angegebenen Weise) fand ich, dass, nachdem ich die Masse unter fortwährendem Umrühren etwa ebenso lange und so stark erhitzt hatte, wie ich es von meinen Synthesen her gewohnt war, die von V. v. Richter beschriebene Reaction durchaus nicht eingetreten war. Erst als ich einen viel stärkeren Hitzegrad einwirken liess, trat dieselbe ein. Hiernach drängte sich mir die Vermuthung auf, dass die V. v. Richter'sche Reaction erst bei weit intensiverer Erhitzung eintritt als die meine, und dass sulfobenzoesaures Kali durch Ameisensaures Natron schon bei einem Grade der Erhitzung in Isophtalsaures Salz übergeführt wird, bei welchem Benzoesaures Kali von Ameisensaurem Natron noch gar nicht angegriffen wird.

Wenn diese Vermuthung richtig ist, so ist damit offenbar die Möglichkeit der Bildung von Isophtalsäure aus Sulfobenzoesäure durch vorangehende Rückbildung von Benzoesäure widerlegt, und es bleibt nur noch die von mir gegebene Interpretation der Reaction. Ich werde nachher die Richtigkeit dieser meiner Vermuthung experimentell beweisen.

Nach diesen einleitenden Bemerkungen sei es mir erlaubt, die einschlägigen Thatsachen mitzutheilen. Gegenstand derselben ist, wie schon gesagt, zu beweisen, dass die bei der Einwirkung von Ameisensaurem Natron auf Sulfobenzoesäure entstehende Isophtalsäure ihren

Ursprung nicht der Benzoesäure verdanken kann. Ich werde diesen Beweis in zwei Theilen beibringen, indem ich folgende beiden Sätze begründen werde:

I. Bei Einwirkung von ameisensaurem Natron auf sulfobenzoesaures Kali nach der von mir angewandten Methode entsteht keine Terephtalsäure.

II. Sulfobenzoesaures Kali wird durch ameisensaures Natron in schwefligsaures und isophtalsaures Salz umgewandelt bei einer Temperatur und Zeitdauer der Reaction, bei welcher benzoesaures Kali mit ameisensaurem Natron noch keine Spur einer Dicarbonsäure liefert. — Die bei meiner Reaction entstehende Isophtalsäure kann daher nicht regenerirter Benzoesäure entstammen.

I. Bei Einwirkung von ameisensaurem Natron auf sulfobenzoesaures Kali entsteht keine Spur Terephtalsäure.

In meinen Publicationen über den in dieser Ueberschrift genannten Gegenstand habe ich mitgetheilt, dass hierbei Isophtalsäure, dagegen keine Terephtalsäure oder Phtalsäure entsteht. V. v. Richter hat in seiner neulichen Abhandlung auf zwei Punkte aufmerksam gemacht, welche möglicher Weise zu einem Uebersehen gleichzeitig gebildeter Terephtalsäure führen. Es wird zunächst meine Aufgabe sein, zu beweisen, dass ich auf diese Art keine Terephtalsäure übersehen habe.

Der eine dieser Punkte ist folgender: V. v. Richter macht darauf aufmerksam, dass terephtalsaures Ammoniak sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Terephtalsäure zersetzt. Da ich nun meine Säure durch Lösen in Ammoniak und Kochen der Lösung mit Thierkohle reinigte, so hält er es für denkbar, dass durch das Kochen sich Terephtalsäure abgeschieden, und dass diese bei der Thierkohle geblieben und somit übersehen worden sei.

Die Zersetzung der Ammoniaksalze aromatischer Säuren beim Kochen unter Verlust von Ammoniak ist eine Thatsache, auf welche ich zur Zeit, als ich jene Untersuchungen unternahm, ganz besonders Rücksicht nahm. Ich war auf dieselbe besonders aufmerksam geworden durch die schon vor Beginn dieser Untersuchung (im Winter 1869) von mir beobachtete Thatsache, dass benzoesaures Ammoniak sich beim Eindampfen unter Ammoniakabgabe langsam zersetzt. Diese Thatsache ist schon lange bekannt (vgl. Gmelin, 6, S 29), mir war sie unbekannt geblieben, und da ich sie gerade vor Beginn jener Untersuchung direct zu bestätigen Gelegenheit hatte, so habe ich derselben auch besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Ich habe daher das Entfärben der in Ammoniak gelösten Säure immer in der Art ausgeführt, dass ich einen starken Ueberschuss von Ammoniak anwandte, möglichst kurze Zeit kochen liess und während des Kochens

mehrfach neues Ammoniak hinzugab. Ausserdem habe ich jedes Mal direct vor dem Abfiltriren der Thierkohle die Flüssigkeit mit einem neuen Ammoniakzusatz aufgeköcht. Hiernach ist ein Verlust von Terephtalsäure auf diese Art unmöglich.

Der zweite von v. Richter erwähnte Punkt, der möglicherweise zu einem Uebersehen der Terephtalsäure führen kann, ist folgender: Ich habe die in Wasser gelöste und angesäuerte Schmelze zur Gewinnung der organischen Säure mit Aether ausgeschüttelt. Da nun Terephtalsäure in Aether sehr wenig löslich ist, so könnte, wie V. v. Richter vermuthet, dieselbe in der wässrigen Flüssigkeit bleiben und sich so der Untersuchung entziehen. Hierauf habe ich Folgendes zu erwidern:

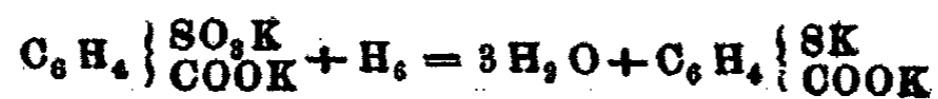
Löst man die nach meiner Methode bereitete Schmelze in Wasser, säuert an und schüttelt mit Aether aus, so gewährt die Masse folgenden Anblick: Eine wässrige Schicht, welche ganz farblos oder höchstens hellgelb, in jedem Fall aber vollkommen durchsichtig ist, darüber eine braune ätherische Lösung. Da die saure wässrige Lösung völlig durchsichtig ist, so ist die Anwesenheit von Terephtalsäure darin eigentlich *a priori* ausgeschlossen. Allein es ist noch ein Umstand zu erwähnen: An der Grenze der wässrigen und ätherischen Schicht schwimmt jedes Mal eine schwarze, zarte, sowohl in Wasser als Aether unlösliche kohlige Masse. Man könnte mir nun möglicherweise den Einwurf machen, dass in dieser etwas Terephtalsäure sei, und um diesem zu begegnen, habe ich folgenden Versuch angestellt: Es wurde eine Schmelzung von sulfobenzoesaurem Kali und ameisen-saurem Natron in der gewöhnlichen Art ausgeführt, die Masse in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und die reichlich ausgeschiedene Isophtalsäure durch Ausschütteln mit Aether entfernt, der Aether sorgfältig abgehoben und so eine durchsichtige wässrige Lösung erhalten, auf welcher die vorher erwähnte schwarze kohlenartige Masse schwamm. Die ganze wässrige Flüssigkeit wurde durch ein Filter gegossen, die auf dem Filter bleibende schwarze Masse mit kaltem Wasser ausgewaschen und darauf in einer Schale mit verdünnter Kalilauge gekocht, wobei sich anscheinend Nichts löste; es wurde dennoch etwas Thierkohle hinzugegeben, damit aufgeköcht, abfiltrirt und das alkalische Filtrat bis auf ein kleines Volumen eingedampft, erkalten gelassen und mit Salzsäure versetzt. Es trat auch nicht die mindeste Trübung ein. Es ist somit in der bestimmtesten Weise gezeigt, dass in der wässrigen Flüssigkeit keine Spur Terephtalsäure vorhanden ist; wenn solche gebildet wäre, so müsste dieselbe also in der ätherischen Schicht zu suchen sein.

Untersuchung des ätherischen Auszugs.

In dem genannten ätherischen Auszug sind schon vor Jahren von mir, ausser etwas Benzoesäure, zwei Säuren aufgefunden worden:

Die eine, in grosser Menge auftretende, ist als Isophtalsäure charakterisirt worden; die zweite, in viel geringerer Menge vorkommende, unterscheidet sich von der Isophtalsäure, die bekanntlich ein äusserst leicht lösliches Barytsalz liefert, durch die Schwerlöslichkeit ihres Bariumsalzes. Diese Säure habe ich selbst damals nicht näher untersucht, nur habe ich nachgewiesen, dass dieselbe schwefelhaltig ist und keine Terephtalsäure enthält. Auf meine Veranlassung übernahm Herr E. Ador die nähere Untersuchung derselben und fand, dass dieselbe Thihydrobenzoesäure sei; die Untersuchung und Analyse derselben hat er im Jahre 1871 in diesen Berichten veröffentlicht.

Die Entstehung der Thihydrobenzoesäure durch den von ameisen-saurem Natron gelieferten Wasserstoff erklärt sich durch die Gleichung:



Es bleibt mir nun übrig, den Beweis zu liefern, dass Isophtalsäure und Thihydrobenzoesäure die beiden einzigen beim Kochen mit Wasser sich nicht verflüchtigen Säuren sind, welche in dem ätherischen Extract enthalten sind: Ungefähr 100 Gramm eines Gemenges gleicher Theile von sulfobenzoesaurem Kali und ameisen-saurem Natron wurden in mehreren Portionen verschmolzen, die Schmelze angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt, der ätherische Auszug verdampft, die Benzoesäure durch Kochen mit Wasser entfernt und nun, wie früher beschrieben, in alkalischer Lösung durch Thierkohle entfärbt. Die erhaltene Säure wurde in siedendem Barytwasser gelöst und von einer kleinen Menge kohlen-saurem Baryt abfiltrirt; dieser wurde mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und für sich in einigen Tropfen kalter Salzsäure gelöst; er löste sich vollkommen klar, es war ihm also kein terephtal-saures Salz beigemischt. Die wässrige Lösung der Barytsalze wurde nun eingedampft, wobei sich nach einiger Zeit Flocken ausschieden; diese wurden filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und die Waschwasser mit dem Filtrat vereinigt. Es wurde nun weiter eingedampft, wobei sich nach einiger Zeit wieder Flocken ausschieden, die mit den zuerst erhaltenen vereinigt und in gleicher Weise behandelt wurden. Das Verfahren musste noch 2 Mal wiederholt werden. Nunmehr konnte das Filtrat fast bis zur Trockene eingedampft werden, ohne dass sich etwas ausschied. Die ganz concentrirte Flüssigkeit erstarrte endlich zu Nadeln von isophtal-saurem Baryt, die in kaltem Wasser leicht und vollständig löslich waren, sich schwefelfrei erwiesen, und aus welchen reine Isophtalsäure bereitet wurde, deren Eigenschaften in jeder Beziehung mit den früher von mir angegebenen übereinstimmten. Ihr Ammoniak-salz gab mit BaCl_2 keine Trübung. Die auf dem Filter gesammelten Flocken mussten, wenn überhaupt Terephtalsäure vorhanden war, die ganze

Menge derselben enthalten. Denn dies ist ja die Methode, nach welcher man nach Fittig die Terephthalsäure mittelst ihres schwerlöslichen Ba-Salzes von der Isophthalsäure trennt. Die Flocken waren aber reiner trihydrobenzoesaurer Baryt und enthielten keine Spur Terephthalsäure. Dieselben ergaben einen bedeutenden Schwefelgehalt. Sie wurden direct, ohne vorher umkrystallisirt oder irgend wie gereinigt zu sein, während etwa 6 Stunden bei 170—180° getrocknet und analysirt und ergaben folgendes Resultat:

0.1032 gr. Subst. gaben 0.0532 gr. BaSO₄.

Ba. für C ₆ H ₄	$\left\{ \begin{array}{l} \text{SH} \\ \text{OOBa} \end{array} \right.$	Berechnet.	Gefunden.
		30.92 pCt.	30.31 pCt.

Terephthalsaurer Baryt verlangt: 45.52 pCt. Ba. Ich glaube auf diese Weise in der unzweideutigsten Weise dargethan zu haben, dass bei den von mir ausgeführten Schmelzungen von sulfobenzoesaurem Kali und ameisensaurem Natron keine Spur von Terephthalsäure entsteht.

II. Unter den Bedingungen, unter welchen sulfobenzoesaures Kali in isophthalsaures Salz übergeht, liefert benzoesaures Kali keine Spur einer Dicarbonsäure.

Um die Eingangs ausgesprochene Vermuthung, dass die von V. v. Richter beschriebene Reaction erst bei viel intensiverer Erhitzung vor sich gehe, als die meinige, zu prüfen, habe ich folgenden Versuch angestellt: Ich bereitete mir eine innige Mischung von trockenem benzoesaurem Kali und ameisensaurem Natron, in dem von V. v. Richter angegebenen Verhältnisse, desgleichen eine Mischung von sulfobenzoesaurem Kali und ameisensaurem Natron in dem von mir empfohlenen Verhältnisse. Von beiden Mischungen wurden je 10 Gramm abgewogen und diese in zwei Porzellanschalen von genau gleicher Gestalt und Grösse gebracht. Der Inhalt jeder dieser Schalen betrug 200 C. C., so dass die angewandten Mischungen nur einen kleinen Theil des Rauminhalts der Schalen betrug. Beide Schalen wurden nun in einem Bleibade, das durch eine grosse Bunsen'sche Gasflamme erhitzt wurde, gleichzeitig unter beständigem heftigen Umrühren erhitzt. Der Versuch wurde mit aller Sorgfalt so geleitet, dass beide Mischungen sich unter genau denselben Bedingungen befanden. Während des ganzen Versuchs war die Temperatur eine derartige, dass stets ein Theil des Bleis (in der obersten Schicht) ungeschmolzen blieb. Die Schalen wurden durch eine passende Klemmvorrichtung festgehalten, so dass sie in dem flüssigen Blei nicht in die Höhe steigen konnten.

Während nun an der nach v. Richter bereiteten Mischung sich, abgesehen von einer grauen Färbung, kaum irgend welche erhebliche Veränderungen zeigten, fanden in der Mischung von sulfobenzoesaurem

Kali und Ameisensaurem Natron die Erscheinungen statt, die ich als charakteristisch für die Reaction beschrieben habe. Der Versuch wurde unterbrochen, als eine Probe dieser Mischung beim Ansäuern einen intensiven Geruch nach schwefliger Säure entwickelte. Es liess sich nun ohne die mindeste Schwierigkeit nachweisen, dass in der Sulfbenzoesäure-Mischung die Bildung der Isophtalsäure vor sich gegangen war, während in der Mischung von Benzoesäurem Kali und Ameisensaurem Natron sich keine Spur einer Benzoldicarbonensäure gebildet hatte. Die Untersuchung der beiden Produkte wurde in folgender Art ausgeführt:

a) Untersuchung der Sulfbenzoesäure-Mischung.

Die Schmelze wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abgehoben, verdunstet und der Rückstand zur Entfernung der Benzoesäure einige Zeit mit Wasser gekocht. Nunmehr wurden die Verunreinigungen und schwefelhaltigen Beimischungen durch Lösen in viel überschüssigem Ammoniak, Kochen mit Thierkohle u. s. w., wie früher angegeben, entfernt und in dieser Weise eine Säure erhalten, die in jeder Beziehung mit der früher erhaltenen Isophtalsäure übereinstimmte. Aus der wässrigen Lösung ihrer Salze wurde sie durch Salzsäure in dichten weissen Flocken gefällt, die in kaltem Wasser sehr wenig löslich waren. In heissem Wasser löste sie sich auf und schied sich beim Erkalten in weissen Flocken daraus ab. In Alkohol und Aether war sie leicht löslich. Durch einen besonderen Versuch wurde gezeigt, dass dieselbe schwefelfrei war. In hoher Temperatur schmolz sie vollständig zu einer Flüssigkeit, die beim Erkalten sogleich wieder erstarrte; sie schmolz aber noch nicht bei 290°C . Endlich wurde constatirt, dass dieselbe ohne Zersetzung flüchtig ist.

Die Identität der so erhaltenen Säure mit der Isophtalsäure ist hierdurch bewiesen.

b) Untersuchung der Mischung von Benzoesäurem Kali und Ameisensaurem Natron.

Die aus dem Bleibade genommene Mischung von Benzoesäurem Kali und Ameisensaurem Natron wurde nun in analoger Weise auf Dicarbonensäure verarbeitet; das Produkt wurde in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und die in reichlicher Menge niederfallende Säure (Benzoesäure) abfiltrirt. Um dem Einwurf zu begegnen, dass eine kleine Menge Isophtalsäure in dem Filtrat gelöst geblieben sei, wurde das Filtrat und die Waschwässer mit Aether ausgeschüttelt, dieser abgehoben, verdunstet und der Rückstand mit der durch Filtration gewonnenen Säure vereinigt. Die so erhaltene Säure wurde in einer offenen Schale bis zur Verflüchtigung der Benzoesäure gekocht,

der Rückstand (Wasser, in welchem eine kleine Menge einer schwarzen kohlenähnlichen Substanz schwamm) mit Kalilauge versetzt, mit Thierkohle aufgeköcht und abfiltrirt; das alkalische Filtrat wurde auf ein kleines Volumen eingedampft, erkalten gelassen und mit Salzsäure angesäuert; es bildete sich in der Flüssigkeit keinerlei Trübung oder Niederschlag. Um nicht etwa sehr kleine Mengen Isophtalsäure zu übersehen, wurde die angesäuerte Flüssigkeit noch mit Aether ausgeschüttelt. Dieser hinterliess beim Verdunsten keine Spur einer festen Säure, sondern nur eine minimale Menge einer gelben klebrigen Substanz. Diese wurde mit viel Ammoniak übergossen, mit Thierkohle aufgeköcht, abfiltrirt und das ammoniakalische Filtrat bis auf ein ganz kleines Volumen abgedampft. Die erkaltete Flüssigkeit wurde nun mit Salzsäure angesäuert; es entstand in der Flüssigkeit nicht die mindeste Trübung, obwohl dieselbe, nach dem Zusatz der Salzsäure, nur ein Volumen von 3 C. C. einnahm. Die Abwesenheit irgend einer aromatischen Dicarbonsäure ist durch diesen Versuch festgestellt.

Ich glaube, durch die mitgetheilten Versuche Folgendes sicher bewiesen zu haben:

I. Bei Einwirkung von Ameisensäure Natron auf sulfobenzoesäures Kali nach der von mir angegebenen Methode entsteht keine Terephtalsäure.

II. Die Sulfobenzoesäure wird durch Ameisensäure Natron in Isophtalsäure übergeführt unter Bedingungen, unter welchen aus Benzoesäure keine aromatische Dicarbonsäure entsteht.

Ich glaube, dass man nicht anders kann, als hieraus den Schluss zu ziehen:

Die beim Schmelzen von sulfobenzoesäurem Kali mit Ameisensäurem Natron entstehende Isophtalsäure entsteht durch direkte Ersetzung der Sulfogruppe durch Carboxyl, nicht aber aus der bei der Reaction rückgebildeten Benzoesäure.

Die von mir früher gezogenen Schlussfolgerungen werden daher durch die Untersuchungen von V. v. Richter in keiner Weise berührt.

Zürich, den 16. August 1873.

Nachschrift. Eine interessante Bestätigung zu Vorstehendem bildet die Notiz eines ausgezeichneten Fachgenossen im Tageblatte der Wiesbadener Naturforscher-Versammlung. Dieselbe lautet wörtlich: „An den Vortrag des Hrn. Prof. Meyer schloss Hr. Prof. Wislicenus die Notiz an, dass nach in seinem Laboratorium von Hrn. Dr. Conrad ausgeführten Versuchen durch Erhitzen benzoesauren Natriums bis zur Verkohlung schon allein Terephtalsäure neben Isophtalsäure entsteht. Es ist daher die Gegenwart Ameisensauren

Salzes durchaus nicht erforderlich und zeigen diese Versuche in eolantester Weise, dass die Beobachtungen v. Richter's mit der Reaction von Meyer-Garnichts zu thun haben.“

319. Victor Meyer: Zur Constitution der Benzoëreihe.

(Eingegangen am 19. August.)

In der vorstehenden Abhandlung habe ich gezeigt, dass die Bildung der Isophtalsäure aus der Sulfobenzoëssäure durch ameisensaures Natron auf der direkten Ersetzung der Sulfogruppe durch Carboxyl beruht.

Als ich diese Reaction vor mehreren Jahren fand, war dieselbe der einzige Uebergang, welcher die Ortho- und Metaderivate der Benzoëssäure mit der Reihe der Phtalsäuren verknüpfte, während der Zusammenhang der Paraoxybenzoëssäure mit der Terephtalsäure schon lange bewiesen war. Bei der Wichtigkeit, die hiernach die aus dieser Reaction gezogenen Schlüsse haben mussten, erschien es mir geeignet, diese Schlüsse nicht auf einen Versuch zu basiren, und ich stellte daher eine grosse Anzahl von Versuchen an, um noch andere Meta- oder Orthoderivate des Toluols oder der Benzoëssäure in Dicarbonsäuren überzuführen. Wie bekannt, blieben dieselben ohne Erfolg (vgl. Ann. Ch. Ph. Bd. 159 S. 13 ff.), bis es endlich etwa ein Jahr nach der ersten Synthese Ador und mir gelang, auch die Brombenzoëssäure durch ameisensaures Natron in Isophtalsäure überzuführen. Diese Reaction bewies also durchaus nichts Neues, aber sie wurde von uns als eine wichtige Bestätigung unserer aus dem erstgenannten Versuche gewonnenen Ansichten betrachtet.

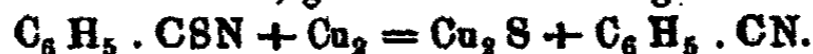
Seit dieser Zeit ist von andern Forschern eine Reihe von Untersuchungen veröffentlicht worden, die die aus meiner ersten Synthese der Isophtalsäure gezogenen Schlüsse in einer so vollendeten Weise bestätigen, dass eine weitere Bestätigung derselben, wie ich sie durch meine späteren Versuche erstrebte, jetzt nicht mehr erforderlich ist. Es wurde der von mir behauptete Zusammenhang der Salicylreihe mit der Phtalsäure, den ich nicht direkt experimentell beweisen konnte, sondern den ich aus dem Zusammenhange von Paraoxybenzoëssäure und Terephtalsäure einerseits und von Oxybenzoëssäure und Isophtalsäure andererseits (also durch Ausschliessung der übrigen Möglichkeiten) geschlossen hatte, durch eine Reihe übereinstimmender Experimentaluntersuchungen direkt nachgewiesen. Die hierauf bezüglichen Thatsachen sind von V. v. Richter in seiner neulich erschienenen Abhandlung (dieser Jahrgang S. 881) mit Uebergang einer der wichtigsten derselben besprochen worden. Ich bin daher genöthigt, diese Thatsachen hier aufzuführen.

Es liegen drei Uebergänge von Gliedern der Salicylreihe zu Fittig's Orthotoluylsäure (Reihe der Phtalsäure) vor:

1) Die der Salicylreihe angehörige Modification der Toluolsulfosäure liefert nach Fittig und Ramsay mit Cyankalium Orthotoluylsäure. Die so erhaltene Säure ist von ihnen in unzweideutiger Art als solche charakterisirt worden. (Zeitschr. f. Ch. 1871, S. 584.)

2) Jannasch und Hübner (Zeitschr. Ch. 1871 S. 706) haben das Bromtoluol der Salicylreihe durch Behandlung mit Natrium und Jodmethyl (nach Fittig's Methode) in Orthoxylol übergeführt, welches sie durch Oxydation ebenfalls in Fittig's Orthotoluylsäure überführten. Leider haben Hübner und Jannasch es versäumt, durch Oxydation der Säure mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure oder durch Nitrierung derselben die Identität ihrer Säure mit der Orthotoluylsäure in unanfechtbarer Weise hinzustellen. Allein ich sehe auch ohnedies keinen Grund, die ganz bestimmte und keinen Zweifel ausdrückende Behauptung dieser beiden, als zuverlässige Forscher bekannten Chemiker, die von ihnen dargestellte Säure sei Orthotoluylsäure, in Zweifel zu ziehen, wie dies V. v. Richter thut.

3) Den schönen Untersuchungen von Weith¹⁾ verdanken wir die Kenntniss einer allgemeinen Methode, die NH_2 -Gruppe aromatischer Amine durch COOH zu ersetzen. Indem Weith die Amine durch Schwefelkohlenstoff in Senföle überführt und diesen mittelst Kupfer den Schwefel entzieht, gelangt er zu den Nitrilen der entsprechenden Carbonsäuren, gemäss der Gleichung:



Nach dieser sehr ausgiebigen Methode hat Weith bis jetzt das Anilin in Benzoesäure, zwei Toluidine in Toluylsäuren, das Naphtylamin in Naphtoesäure übergeführt. Die Uebergänge verlaufen vollkommen normal, denn das Naphtylamin [eine α -Verbindung] liefert reine α -Naphtoesäure, das Paratoluidin reine Paratoluylsäure. In gleicher Weise erhielt nun Weith aus dem Pseudotoluidin, welches nach den Untersuchungen von Beilstein und Kuhlberg der Salicylreihe angehört, reine Orthotoluylsäure, die, wie ausführlich nachgewiesen wurde, bei der Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure total verbrannt wird²⁾. Der Zusammenhang der Salicylreihe mit der Orthotoluylsäure, resp. Phtalsäure wird hierdurch aufs unzweideutigste bewiesen.

¹⁾ Diese Berichte VI, S. 218, 418, 967.

²⁾ Die Weith'sche Reaction ist von ganz besonderer Wichtigkeit für die vorliegende Frage, denn da alle drei Toluidine bekannt sind, so wird es keine Schwierigkeit haben, auch das dritte derselben in die entsprechende Säure überzuführen. Ohne Zweifel wird hierbei Isotoluylsäure (und Isophtalsäure) entstehen, da die beiden andern Toluidine Ortho- und Paratoluylsäure geliefert haben. Wie mir mein Collega Weith mittheilt, beabsichtigt er diesen Versuch demnächst auszuführen.

Somit sind meine früher ausgesprochenen Ansichten durch die neueren Arbeiten aufs vollkommenste bestätigt worden, und diese Ansichten müssten heut sogar als festgestellt betrachtet werden, selbst wenn die von mir ausgeführten Versuche gar nicht vorlägen. Eine besondere Bestätigung für den zuerst aus der Umwandlung der Sulfobenzoëssäure in Isophtalsäure geschlossenen Zusammenhang von Oxybenzoëssäure und Isophtalsäure, wie Ador und ich dieselbe seiner Zeit durch Umwandlung der Brombenzoëssäure in Isophtalsäure gaben, erscheint daher heute durchaus nicht mehr erforderlich. Aus diesem Grunde habe ich es auch nicht für nöthig gehalten, die in der vorigen Abhandlung beschriebenen vergleichenden Versuche, welche die Verschiedenheit des Mechanismus der Reaction der Sulfobenzoëssäure einerseits, und der Benzoëssäure andererseits beweisen, auch auf die Brombenzoëssäure auszudehnen, oder die Abwesenheit der Terephtalsäure in dem Reactionsprodukt von Brombenzoëssäure und ameisensaurem Natron nochmals durch eine erneute Untersuchung zu beweisen. Dass Ador und ich reine, von Isomeren freie Isophtalsäure erhielten, haben wir damals dargethan und zwar namentlich durch Darstellung und Analyse des reinen Bariumsalses und Bereitung des sehr charakteristischen Isophtalsäure-Methyläthers. Ich kann dem noch hinzufügen, dass die so bereitete Isophtalsäure sich sehr leicht und vollständig in kaltem Aether löste, was bekanntlich bei Gemengen von Iso- und Terephtalsäure nicht der Fall ist.

Dass die aus der Brombenzoëssäure entstehende Isophtalsäure durch directe Ersetzung des Broms durch Carboxyl, nicht aber aus regenerirter Benzoëssäure entsteht, scheint mir, ausser aus dem Angeführten, noch daraus zu folgen, dass die Chlorsalylsäure und Chlorbenzoëssäure nach meinen früheren Versuchen ¹⁾ beim Schmelzen mit ameisensaurem Natron sehr grosse Mengen von Benzoëssäure regeneriren und dabei keine oder höchstens minimale Spuren mit Wasserdämpfen nicht flüchtiger Säure erzeugen. Wäre also bei der unter den gleichen Bedingungen ausgeführten Reaction der Brombenzoëssäure die regenerirte Benzoëssäure die Muttersubstanz der Isophtalsäure, so hätten offenbar die Chlorbenzoëssäuren, welche doch noch mehr Benzoëssäure regeneriren, um so leichter in Isophtalsäure übergehen müssen, was mit den Thatsachen im grellsten Widerspruche ist.

Ich will übrigens nicht bezweifeln, dass es möglich ist, aus Brombenzoëssäure und ameisensaurem Natron kleine Mengen von Terephtalsäure zu erhalten; denn da bei der Einwirkung von ameisensaurem Natron auf deren Kalisalz nicht unbeträchtliche Mengen von benzoësaurem Salze regenerirt werden und dieses, wie V. v. Richter gefunden hat, beim starken Erhitzen mit ameisensaurem Natron neben

¹⁾ Annalen d. Ch. u. Ph. 169, S. 17.

isophtalsaurem auch terephtalsaures Salz liefert, so wäre die Bildung einer kleinen Menge Terephtalsäure bei starker Erhitzung wohl erklärlich.

Es wird wohl kein Chemiker ernstlich behaupten, dass die Constitution irgend welcher chemischen Verbindung mit absoluter Sicherheit festgestellt sei. Sehen wir uns aber im Gebiete der feineren Isomerie um, so werden wir kaum Verbindungen antreffen, deren Zusammenhang durch eine grössere Anzahl übereinstimmender Thatsachen bewiesen ist, als der zwischen den drei Reihen der substituirten Benzoesäuren und den drei Toluylsäuren oder Phtalsäuren, während der Zusammenhang dieser Körper mit den Dioxybenzolen, namentlich Hydrochinon und Brenzkatechin, noch nicht mit so grosser Sicherheit festgestellt ist.

Alle Chemiker betrachten heutzutage die Isomerie der Propylalkohole als eine vollkommen festgestellte und aufgeklärte, obwohl manche Thatsachen (vergl. Butlerow und Ossokin, Linnemann) mit der üblichen Auffassung nicht im Einklang stehen. Man geht aber nicht zu weit, wenn man behauptet, dass die Isomerie der beiden Propylalkohole nicht sicherer erklärt ist, als der Zusammenhang der Salicylsäure mit der Phtalsäure, der Oxybenzoesäure mit der Isophtalsäure und der Paraoxybenzoesäure mit der Terephtalsäure festgestellt ist.

Zürich, den 16. August 1873.

320. E. Klimenko: Eine Notiz.

(Eingegangen am 25. August.)

In einem Aufsatz, der von mir im Journal der Russischen Chemischen Gesellschaft¹⁾ und in Form eines kurzen Ueberblickes in diesen Berichten²⁾ veröffentlicht wurde, theilte ich mit, dass bei der Zersetzung des dichlorpropionsauren Aethers und Amids durch Kalk ein Salz, wie nach den Analysen zu urtheilen ist, von der Formel des carbacetoxylsauren Kalkes erhalten wird. Ob in der That die genannte Säure oder eine andere bei dieser Reaction entsteht, konnte ich aus Mangel an Produkt nicht entscheiden. Doch war ich der Hoffnung, um diese Frage zu beantworten, in kurzer Zeit meine Untersuchungen in dieser Richtung fortsetzen zu können. Leider wurde durch Krankheit und verschiedene Beschäftigungen mein Wunsch, Rechenschaft über diesen Gegenstand zu geben, auf eine unbestimmte Zeit vereitelt.

¹⁾ Journ. d. R. Ch. Gesellsch. B IV, S. 248.

²⁾ Diese Ber. V, 477.

Jetzt habe ich wieder meine, eine Zeit lang unterbrochene Arbeit und zwar die Zersetzung des Aethers mit Kalk und mit Silberoxyd aufgenommen. Bei der letzten Reaktion wird ein krystallinisches Salz in dünnen weissen Blättchen, schwer in kaltem Wasser löslich, erhalten. Aus heissem Wasser scheiden sich zum Theil beim Erkalten Krystalle aus. Die Analyse bewies in diesem Salze 64.4 pCt. Silber. Selbstverständlich hielt ich die gewonnenen Resultate selbst zu einer vorläufigen Mittheilung für unzulänglich, wurde aber durch die Angaben des Hrn. Böttlinger über die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Brenztraubensäure¹⁾ zur Veröffentlichung dieser kurzen Notiz gezwungen.

Odessa, d. 7. August 1873.

321. Th. Knösel: Ueber Verarbeitung der Platinrückstände.

(Eingegangen am 29. August.)

Es dürfte wohl für manchen Chemiker von Interesse sein, das nachfolgende einfache Verfahren, das meines Wissens noch nicht bekannt ist, um aus den Platinrückständen wieder frisches Platinchlorid zu machen, kennen zu lernen.

Während meiner letzten, mehr als zweijährigen Praxis in der chem. Fabrik von Vorster und Grüneberg in Kalk bei Deutz kam ich oft in die Lage, diese Arbeit vornehmen zu müssen; ich probirte dabei die verschiedensten Methoden z. B. Reduction mit Zink, Reduction im Wasserstoffstrom, Schmelzen mit kohlsaurem Natron, bis mich der Zufall auf das folgende einfache Verfahren führte, bei welchem gleichzeitig sowohl die Niederschläge, als auch die alkoholischen Waschwässer wieder umgewandelt werden.

Die Niederschläge kommen in eine Porcellanschale und werden da entweder mit Pottasche, Soda oder Aetznatron zusammengebracht, auf dem Wasserbade erwärmt und allmählig die alkoholischen Waschwässer zugegeben. Die Reduction geht schnell von Statten, und das metallische Platin setzt sich schwammig leicht zu Boden; die Reduction ist beendet, wenn die überstehende Flüssigkeit fast farblos erscheint; ganz farblos wird sie nie, sondern sie bleibt durch sich bildende organische Substanzen schwach gelb gefärbt; man decantirt das metallische Platin wiederholt mit kochendem Wasser und wäscht es bis zur verschwindenden Chlorreaktion auf einem Filter aus, was ziemlich leicht geht; dann wird es getrocknet, am besten einmal ge- glüht und ist dann zur weiteren Verarbeitung fertig. Um sicher zu

¹⁾ Diese Ber. VI, 898.

sein, dass im Filtrate kein Platin mehr enthalten ist, hat man nur demselben einige Tropfen $(\text{NH}_4)_2\text{HS}$ zusetzen. Die rückbleibenden Filter lässt man sich ansammeln und verbrennt sie dann zusammen.

Um mich zu überzeugen, dass in dem Filtrat kein Platin mehr enthalten ist, sammelte ich eine grosse Menge davon, dampfte sie zur Trockne ein und brachte den Rückstand dann zum Schmelzen. Es zeigten sich dabei nur Spuren von metall. Platin, die völlig unberücksichtigt gelassen werden können.

Das metallische Platin wird mit Salzsäure ausgekocht, um es von den Verunreinigungen, meist nur etwas Fe und Cu, zu befreien und dann in Königswasser gelöst. Diese Lösung lässt sich ebenfalls am besten auf dem Wasserbade vornehmen.

Wie gewöhnlich wird das Platinchlorid dann wiederholt eingedampft und am besten mit kochendem Wasser wieder gelöst, um die salpetrige Säure zu entfernen. Zum Schluss bleicht man die Lösung im direkten Sonnenlichte.

Bei dieser Methode, die jedenfalls die billigste ist, vermeidet man verschiedene Uebelstände; nimmt man bei der Reduktion mit Zn kein chem. reines, so bekommt man Blei als sehr lästige Verunreinigung mit in die Lösung; man braucht ferner nicht zu schmelzen und kann die ganze Arbeit auf dem Wasserbade vornehmen. Das Fe ist auch kein angenehmer Begleiter des Pt; denn nimmt man zu einer Analyse Fe-haltige Platinlösung, so entfernt man, wenn man völlig zur Trockne verdampft, das Krystallwasser des Eisenchloride, welches sich alsdann kaum im Weingeist löst und dem Kaliniederschlag hartnäckig anhängt, wodurch natürlich ein falsches Resultat erzielt wird.

322. T. Piccard: Ueber einige Bestandtheile der Pappelknospen.
(Eingegangen am 30. August.)

In die so betitelte Mittheilung in No. 13 dieser Berichte haben sich bei einigen Zahlenangaben so entstellende Druckfehler eingeschlichen, dass dieselben hiemit kurz berichtet werden müssen.

Seite 893 soll es heissen:

	Tectochrysin gefunden.	Berechnet nach $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$.
C	71.21	71.65
H	4.90	4.44
O	23.89	23.91
	100.00	100.00

Von geringerer Bedeutung sind zwei Zahlenfehler Seite 891:

die Formel des Populins ist $C_{10}H_{12}O_9 + 2aq.$, und das Salicin enthält 39.18 pCt. Sauerstoff.

Dass es Seite 884, Zeile 7 von unten, „Breies“ statt „Bleisalzes“ und Seite 889, Zeile 10 von unten, sowie Seite 893, Zeile 14 von oben, „Frangulinsäure“ heissen soll, ist leicht einzusehen.

Basel, 26. August 1873.

323. Rudolf Wagner: Eine Umwälzung in dem Verfahren der Sodafabrikation.

(Eingegangen am 1. September; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Als bei Gelegenheit der Pariser Ausstellung von 1867 die internationale Jury auf dem Marsfelde über den damaligen Stand der Sodafabrikation sich auszusprechen hatte, waren wohl alle Preisrichter, sowohl die der Grossindustrie angehörnden als auch die vom Katheder, durchgängig der Meinung, dass, nachdem die Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen durch Guckelberger, Max Schaffner, P. Hofmann (in Dienze) und L. Mond mit Erfolg ins Leben getreten, Leblanc's Sodaprocess für lange Zeit noch das Feld behaupten werde. Denn in der That wurde damals alle Soda, abgesehen von den verhältnissmässig geringen Mengen, deren Natrium aus dem Perusalpeter oder aus dem Kryolith stammt, nach Leblanc's Verfahren dargestellt, wengleich in Paris schon greifbare Anzeichen dafür vorhanden waren, dass auch auf andere Weise erhaltene Soda fabrikmässig und dabei weit wohlfeiler als das Leblanc'sche Fabrikat erhalten werden könne.

Das internationale Preisgericht der Wiener Weltausstellung von 1873, das in der chemischen Gruppe unter dem Präsidium des allverehrten Professors A. W. Hofmann aus Berlin bald zu einem chemisch-technologischen Congress sich gestaltete, hat nun bei seinen Arbeiten im Jury-Pavillon im Lauf dieses Sommers die hochwichtige Thatsache constatiren können, dass, wenn auch Leblanc's Process für einzelne Gebiete der Industriestaaten Bedeutung auch in der Zukunft behalten mag, doch für die meisten Orte ein anderes Sodaverfahren, das seit der Pariser Ausstellung aus kleinen Anfängen bereits zu einem kräftigen Baume sich entwickelt, in der allernächsten Zeit eingeführt werden und die Leblanc'sche Methode gänzlich ersetzen wird.

Das in Rede stehende Verfahren — es sei mit A. W. Hofmann der Ammoniakprocess genannt — ist, was seine chemisch-wissenschaftliche Seite betrifft, nicht neu. Es gehört jener Classe von Methoden an, die seit einem Jahrhundert die directe Ueberführung

des Kochsalzes in Soda anstreben, ohne, mochte man sich des Bleioxyds, des Magnesiumbicarbonats, des Aetzkalkes, der Thonerde, der Kieselerde, des Chromoxyds oder der Kieselflussssäure zur Zersetzung des Chlornatriums bedient haben, beachtenswerthe Erfolge zu erzielen. Das „neue Verfahren“ gründet sich auf die bereits vor mehr als einem Dritteljahrhundert wahrgenommene Einwirkung von Ammonbicarbonat auf starke Kochsalzlösung, wodurch der grösste Theil des Natriums als Natriumbicarbonat gefällt wird, während Chlorammon in Lösung bleibt, aus welchem durch Aetzkalk das zum Fällen neuer Kochsalzmengen dienende Ammoniak wieder gewonnen wird. Die zum continuirlichen Betriebe nöthige Kohlensäure wird zum Theil durch das Natriumbicarbonat bei seiner Ueberführung in Monocarbonat durch Erhitzen geliefert, theils nimmt man dazu die der Erde entströmende Kohlensäure¹⁾ oder durch Verbrennen von Kohle gebildete.

Bei dem Aufsehen, welches das Ammoniakverfahren mit Recht in den beteiligten industriellen Kreisen erregt, und des Spruches „Jedem das Seine“ eingedenk, wird eine kurze Darstellung der Entwicklungsgeschichte des neuen Verfahrens sicher nicht ohne Interesse sein.

So viel mir bekannt, waren die zwei Engländer Harrison Dyar und John Hemming im Jahre 1838 die ersten, die auf das Ammoniakverfahren in Grossbritannien ein Patent nahmen²⁾. Man versprach sich von der neuen Methode „grosse Erfolge“³⁾. Sie gerieth indessen bald wieder in Vergessenheit. Vor 30 bis 40 Jahren stand die Sodafabrikation noch keineswegs mit an der Spitze der Grossindustrie, auch war damals das Ammoniak noch nicht massenhaft und wohlfeil genug zu erlangen, und der Zweig der Maschinenfabrikation, welcher dem chemischen Industriellen die erforderlichen Apparate und Einrichtungen geliefert hätte, war noch nicht geschaffen. Ausserdem glaubte Anthon in Prag im Jahr 1840 nachgewiesen zu haben, dass bei dem Ammoniakverfahren ein sehr beträchtlicher Theil des Kochsalzes unzersetzt bleibe.

Nachdem das Ammoniakverfahren 16 Jahre geschlummert, betrat es die industrielle Arena von Neuem. Im Jahre 1854 wurden darauf Patente genommen (für Frankreich am 26. Mai 1854) durch Hrn. Türck⁴⁾ und (für Frankreich und Grossbritannien am 21. Juni 1854)

¹⁾ Die überschüssige Kohlensäure der zahlreichen mitteldeutschen Mineralquellen kann in der modernen Sodafabrikation lohnendste Verwendung finden. Die Schönbrunnquelle in Kissingen könnte gegen 64 Centner Kohlensäuregas täglich abgeben.

²⁾ *Mechanic's Magazine*, vol. XXXI p. 48. Jahresbericht der chemischen Technologie für 1857, S. 102; Patentbeschreibung im polytechn. Journal, 1859, Bd. LXXIV, S. 129.

³⁾ E. F. Leuchs, *Fabrikation des Natrons*. München 1844, S. 188 (Nachträge).

⁴⁾ Man vergl. *Dictionnaire de Chimie industrielle*, Paris 1861, t. I, p. 235.

durch Hrn. Th. Schloesing¹⁾, Chemiker der damals kaiserlichen Tabakmanufactur in Paris. Das Verfahren Schloesing's wurde, was den mechanischen und maschinellen Theil betrifft, von dem Director der Tabakmanufactur, Ingenieur E. Rolland, ausgebildet²⁾. Im Jahre 1855 bildete sich in Paris eine Gesellschaft zum Betrieb des erwähnten Fabrikationsverfahrens. Diese Gesellschaft gründete in Puteaux bei Paris eine Versuchsfabrik, welche jedoch ihrer Lage und Einrichtung nach, sowie in Anbetracht des die Fabrikation hemmenden Salzmonopols nicht vortheilhaft genug produciren konnte, weshalb bereits 1858 die Fabrik wieder einging. Schloesing und Rolland waren indessen der Ansicht, dass das neue Verfahren „früher oder später in der Sodafabrication zur Anwendung gelangen müsse.“

Es ist hier hervorzuheben, dass Prof. Heeren in Hannover 1858 das Ammoniakverfahren einer sorgfältigen Prüfung im Laboratorium unterwarf³⁾. Aus seinen Versuchen und Berechnungen ergab sich, dass das Ammoniakverfahren eher zur Fabrikation von Bicarbonat, als von Soda sich eignet.

Der Vollständigkeit wegen und um der historischen Treue zu genügen, sei erwähnt, dass der Engländer Th. Bell⁴⁾ am 13. Octbr. 1857 ein Patent auf ein neues Verfahren der Sodabereitung sich ertheilen liess, welches im Princip und in der Ausführung fast wörtlich mit dem Verfahren von Dyar und Consorten übereinstimmte.

Während der Jury-Arbeiten auf dem Marsfelde im Frühjahr 1867 wurde bekannt, dass in dem Ammoniakverfahren wesentliche Verbesserungen Platz gegriffen hätten, namentlich durch die Bemühungen der HHrn. Margueritte und de Sourdeval in Paris, ferner durch den Paraffinfabrikanten James Young in Limesfield (Schottland). Als Thatsache von grosser Tragweite ist zu betonen, dass die Firma Solvay & Comp. zu Couillet (Hennegau in Belgien)⁵⁾ auf der Pariser Ausstellung nach dem neuen Verfahren fabrikmässig dargestellte Soda ausgestellt hatte.

Seit jener Zeit hat sich nun das Ammoniakverfahren dergestalt entwickelt und ausgebildet (ich gedenke hier nur der grossen Verdienste der HHrn. Ernst Solvay, Honigmann in Aachen und M. Gerstenhöfer in Freiberg), dass Prof. A. W. Hofmann in seiner classischen Einleitung zur III. Gruppe des Catalogs der Aus-

¹⁾ Jahresbericht der chemischen Technologie für 1855, S. 60.

²⁾ Man vergl. *Annales de chimie et de physique*, 4. série, t. XIV, Mai 1868, p. 5—68; Jahresbericht der chemischen Technologie für 1855, S. 60.

³⁾ Jahresbericht der chemischen Technologie für 1858, S. 97; *polytechn. Journal*, 1858, Bd. CXLIX, S. 47.

⁴⁾ Patent No. 2616. — *Repertory of patent-inventions*, 1858, p. 468; Jahresbericht der chemischen Technologie für 1858, S. 102; *polytechn. Journal*, 1859, Bd. LXXIV, S. 129.

⁵⁾ Vergl.: Der belgische Katalog; Brüssel 1867, S. 898 (No. 1051).

stellung des deutschen Reichs in Wien ¹⁾ bereits im Monat Februar 1873 sagen konnte: „Jedenfalls ist der Ammoniakproceas der einzige, welcher dem noch fast ausschliesslich gebräuchlichen Leblanc'schen Verfahren der Sodabereitung eine erhebliche Concurrrenz zu machen droht.“

Nun, die Wiener Weltausstellung hat das Treffende des vorstehendes Satzes documentirt.

In England, in den Marmaros in Ungarn, in der Schweiz, in Westphalen, in Thüringen, in Baden erstehen gegenwärtig grossartige Sodafabriken, darunter solche mit einer Tagesproduction von 300 Ctr., welche nach dem verbesserten Ammoniakverfahren arbeiten.

Die Vortheile der neuen Methode, deren Details sich selbstverständlich noch der Veröffentlichung entziehen, gegenüber dem Leblanc'schen Verfahren, liegen auf der Hand. Sie spitzen sich zu in der Möglichkeit der directen Ueberführung des Kochsalzes in Soda und in der Thatsache, dass aus gesättigter Soole nur das Natrium und nicht auch die Metalle der Mutterlaugensalze gefällt werden, in dem absoluten Freisein des Productes von allen Schwefelverbindungen, in der Hochgrädigkeit der erzielten Soda, in der Einfachheit der Apparate und Utensilien, in der grossen Ersparniss an Brennstoff und an Arbeit, und in dem in hygienischer Hinsicht und für die Adjacenten der Fabrik gewiss nicht zu unterschätzenden Umstände, dass keine belästigenden Nebenprodukte und Abfälle auftreten. Die schwache Stelle des Ammoniakverfahrens ist vorläufig noch der Verlust des Chlors des Kochsalzes, das bei der Regeneration des Ammoniaks ²⁾ als werthloses Chlorcalcium auftritt.

Die Rückwirkung der allgemeinen Einführung des neuen Sodaverfahrens auf die chemische Grossindustrie im Allgemeinen und speciell auf den Schwefelverbrauch, die Schwefelsäurefabrikation und den Preis der Salzsäure und des Chlorkalkes, lässt sich gegenwärtig noch nicht überblicken. (E. Solvay ³⁾ in Couillet, ferner Rolland und Schloesing in Paris erhielten von der internationalen Jury in Wien für die Ausbildung des Ammoniakverfahrens das Ehrendiplom.) ⁴⁾

Würzburg, 29. August 1873.

¹⁾ Man vergl.: Amtl. Katalog etc., Berlin 1873, S. 98.

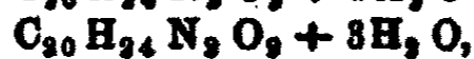
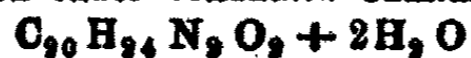
²⁾ Die Vorschläge G. Lemoine's (*Bulletin de la Société d'Encouragement*, Juni 1873, S. 358), das Ammoniak nicht mehr durch Kalk, sondern durch Magnesia zu regeneriren, indem das entstehende Chlormagnesium beim Abdampfen in Salzsäure und Magnesia sich zersetze, sind keiner Beachtung werth. Eher wäre vielleicht örtlich Baryt möglich. W.

³⁾ Nach einer mündlichen Mittheilung von Prof. E. Chandelon in Lüttich producirt E. Solvay in seiner Fabrik in Couillet gegenwärtig täglich 12 bis 14,000 Kil. (= 240—280 Centner) Soda.

⁴⁾ Das Ammoniakverfahren (nach E. Solvay?) wurde in Frankreich am 6. März 1872 auf den Namen von Boulouvard in Marseille patentirt. Man vergl. diese Berichte, 1873, S. 764.

324. A. C. Oudemans jr.: Ueber ein neues Chininhydrat.
(Eingegangen am 24. September; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die verschiedenen bisher bekannten Chininhydrate sind



von welchen das erstere von Hanemann durch Fällen einer heissen Lösung von schwefelsaurem Chinin mit Ammon als eine beim Erkalten glasige Masse bereitet wurde und das letztere gewöhnlich leicht krystallinisch erhalten wird, wenn man eine kalte Chininlösung mit überschüssigem Ammoniak fällt und den Niederschlag einige Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung lässt.

Zweifelhaft scheint mir das Bestehen eines Hydrates mit $1\text{H}_2\text{O}$. Die hierauf bezüglichen Angaben betreffen das γ -Chinin von van Heyningen, und es will mir scheinen, dass sich das anormale Verhalten dieser Base (unter Anderem das Bilden eines Sulfats mit 1 Mol. Krystallwasser) am Besten erklären lässt, wenn man annimmt, dass van Heyningen Chinidin anstatt Chinin unter den Händen hatte.

Vor einigen Tagen untersuchte ich zwei Präparate, welche zu gleicher Zeit aus zwei unterschiedenen Portionen von reinem schwefelsaurem Chinin bereitet waren und zwar durch Eintröpfeln der Alkalilösung in überschüssige verdünnte Ammoniaklösung bei einer Temperatur von 15°C . Das spezifische Drehungsvermögen beider Präparate war -110° anstatt ungefähr -140° , wie ich es stets bei dem Hydrat mit $3\text{H}_2\text{O}$ beobachtet hatte.

Anfangs glaubte ich diese grosse Abweichung einem Versehen oder einer unwillkürlichen Verunreinigung mit Chinidin zuschreiben zu müssen. Es stellte sich aber bald heraus, dass beide Präparate rein waren, aber anstatt 3 Mol. 9 Mol. Hydratwasser enthielten. Das eine verlor beim Trocknen auf 40°C und später auf 100°C 31.4, das andere 32.6 pCt. an Gewicht (9 Mol. $\text{H}_2\text{O} = 33.3$ pCt.).

Unter dem Mikroskop waren beide amorph, unterschieden sich sonst aber für das unbewaffnete Auge in Nichts von dem Hydrat mit $3\text{H}_2\text{O}$. An der Luft verloren beide Pulver ziemlich schnell Wasser, und diese Erscheinung machte sich sogar beim Abwägen einer zur Analyse dienenden Probe bemerkbar. Ich muss noch hinzufügen, dass hier an hygroskopisches oder aufgesogenes Wasser nicht gedacht werden kann, denn die Pulver gaben beim starken Pressen zwischen Fließpapier Nichts daran ab.

Es ist mir nicht möglich, irgend eine Ursache anzugeben, wodurch die Differenz im Wassergehalte veranlasst wurde; viele Male habe ich nach der oben beschriebenen Methode gearbeitet und bei fast gleicher Temperatur stets das Hydrat mit $3\text{H}_2\text{O}$ erhalten.

Die hier mitgetheilte Beobachtung, obgleich von sehr untergeordnetem wissenschaftlichen Werth, kann vielleicht einige Bedeutung haben für Jeden, der in der Lage ist, grössere Mengen von Chinin kaufen zu müssen. Bei dem hohen Preise des Alkaloids wird ein Mehr von 20 pCt. Wasser im Präparate Niemanden gleichgültig sein.

Delft, 21. September 1873.

325. A. C. Oudemans jr.: Bemerkungen über das molekulare Drehungsvermögen der Weinsäure und ihrer Salze.

(Eingegangen am 24. September; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In No. 14 der Berichte (VI, 1072) findet man eine Mittheilung von Landolt über Gesetzmässigkeiten bezüglich des molekularen Drehungsvermögens der Weinsäure und ihrer Salze.

Der Verfasser sucht darin zu erweisen, dass zwischen dem molekularen Drehungsvermögen der Weinsäure und ihrer Salze (bezogen auf gelbes Natriumlicht) ein einfaches Verhältniss besteht, das bei den sauren Tartraten durch $\frac{1}{2}$, bei den neutralen Tartraten durch $\frac{1}{4}$ angedeutet werden kann.

Ich erlaube mir, einige Bemerkungen über die Landolt'sche Mittheilung zu machen und als meine (motivirte) Meinung auszusprechen, dass die Weise, worauf Landolt zu dem besagten einfachen Verhältniss kommt, unzulässig ist, und dass man keineswegs zu dem Schlusse berechtigt ist, welchen Landolt aus den Ergebnissen seiner Versuche abzuleiten sucht.

1) Um das M. D. V. der Weinsäure mit dem einiger Tartrate vergleichen zu können, hat Landolt selbst Versuche angestellt, welche darthaten, dass das S. D. V. der Weinsäure, wie schon Biot, Arndtsen und Krecke gefunden, bei derselben Temperatur in hohem Grade von dem Concentrationsgrade der Lösung beeinflusst wurde.

Dagegen war der Einfluss der Concentration auf das S. D. V. der weinsauren Salze nur in sehr geringem Grade bemerkbar. Um jedoch (bei den letzteren) den Einfluss der Wassermenge möglichst zu eliminiren, wandte ausserdem Landolt (wie er mit den eigenen Worten S. 1074 sagt) zu seinen Versuchen stets stark verdünnte Lösungen mit weniger als 10 Grm. Substanz in 100 C.C. an.

Befremdend ist es, dass diese Vorsichtsmaßregel, deren Nothwendigkeit von Landolt bei der Bestimmung des den Tartraten angehörenden molekularen Drehungsvermögens gefühlt wurde, von ihm,

wo es die Weinsäure galt, ganz ausser Acht gelassen wurde. Denn anstatt (wie Krecke dies in seiner Inaugural-Dissertation und de von Landolt citirten Abhandlung gethan) für das M. D. V. der Weinsäure den Werth zu nehmen, welcher von dem Einflusse der Concentration möglichst frei ist¹⁾, benützt er zu seinen Berechnungen ganz willkürlich die Werthe von $[\rho]_D$ und $[M]_D$, welche einer Lösung von 7.69 Grm. Weinsäure in 100 C.C. entsprechen. Selbstverständlich wechselt der Werth von $[M]_D$ bis zu einer bestimmten Grenze mit jeder Concentration, und es ist also möglich, wenn man wie Landolt rechnet, für das Verhältniss $\frac{[M]_D \text{ Tartrate}}{[M]_D \text{ Weinsäure}}$ alle möglichen Werthe innerhalb gewisser Grenzen zu bekommen. Streng wissenschaftlich genommen würde das Gesetz, welches Landolt voraussetzt, wenn es für einen bestimmten Concentrationsgrad wirklich gültig wäre, sogleich verletzt werden, wenn nur die Concentration um ein Geringes ab- oder zunehme. Solch ein Gesetz ist nach meiner Ansicht gar kein Gesetz (in dem Sinne, worin es hier aufgefasst wird, nämlich als etwas Constantes).

Sehen wir aber jetzt, welche Zahlen man für das oben ange-deutete Verhältniss bekommt, wenn man für den Werth 21.08 ($[M]_D$ der Weinsäure) den mehr rationellen 22.55 (aus Landolt's Zahlen berechnet) substituirt.

Dabei ziehen wir alle von Landolt untersuchten Tartrate in Betracht und stellen sie hinter einander in eine Reihe und zwar so, dass der Werth für das Verhältniss $\frac{[M]_D \text{ Tartrate}}{[M]_D \text{ Weinsäure}}$ stets grösser wird.

Wir finden dann:

	Werth des Quotienten.	
As O . H . C ₄ H ₄ O ₆	1.88	anstatt 1.93
K . H . C ₄ H ₄ O ₆	1.88	- 2.02
Li . H . C ₄ H ₄ O ₆	1.90	- 2.03
NH ₄ . H . C ₄ H ₄ O ₆	1.90	- 2.03
C ₂ H ₅ . C ₂ H ₅ . C ₄ H ₄ O ₆	2.38—2.50	- 2.54
Li . Li . C ₄ H ₄ O ₆	2.55	- 2.76
Na . Na . C ₄ H ₄ O ₆	2.65	- 2.84
NH ₄ . Na . C ₄ H ₄ O ₆	2.74	- 2.93
Na . K . C ₄ H ₄ O ₆	2.76	- 2.96
NH ₄ . NH ₄ . C ₄ H ₄ O ₆	2.80	- 2.99
NH ₄ . K . C ₄ H ₄ O ₆	2.83	- 3.03
K . K . C ₄ H ₄ O ₆	2.86	- 3.06

Jeder Vorurtheilsfreie wird gestehen müssen, dass hier von

¹⁾ Nämlich denjenigen, welchen man erhält, wenn in der S. 1076 angeführten Formel $[\rho]_D = 15.06 - 0.181 C$, $C = 0$ gesetzt wird.

einem einfachen Verhältnisse nicht die Rede sein kann, und dass das sogenannte Gesetz der multiplen Drehungen, anstatt bestimmt festgestellt zu sein, immer noch sehr fraglich bleibt und einer festen wissenschaftlichen Grundlage gänzlich entbehrt; denn bei allen früher dafür angeführten Belegen findet man die grösste Willkür und ein vollkommenes Missverständniss dessen, was zur Feststellung eines Naturgesetzes gefordert wird. Es handelt sich dabei meistens um eine sehr rohe Vergleichung einiger Zahlen unter einander, wobei oft nicht einmal gefragt wurde, welches Zutrauen die benutzten Beobachtungen verdienten und innerhalb welcher Grenzen dieselben genau waren.

2) Die zweite Bemerkung, welche ich zu machen mir erlaube, hat eine allgemeinere Tendenz und bezieht sich auf das willkürliche Abrunden und Abkürzen der Zahlen. Soviel ich weiss, gilt in den Naturwissenschaften noch immer die allgemeine Regel, dass man beim Benutzen numerischer Resultate, um daraus Schlüsse zu ziehen, keine Differenzen vernachlässigen darf, welche die Beobachtungsfehler an Grösse übertreffen. Behält man diese Regel nicht im Auge, so ist die Thür für die grösste Willkür geöffnet, und man wird sehr leicht verleitet, weiter zu gehen, als man gehen darf. Wenn wir jetzt fragen, wie gross die Genauigkeit ist, die von Landolt bei seinen Versuchen erreicht wurde, so stellt sich aus den von ihm gemachten Mittheilungen heraus, dass diese beim Gebrauch einer Flüssigkeitssäule von 100 C. wenigstens $\frac{1}{10}$ betragen haben muss; bei vielen Beobachtungen wird sie ohne Zweifel weit grösser gewesen sein ($\frac{1}{100}$ — $\frac{1}{10}$). Dennoch nimmt Landolt keinen Anstand, bei der Abrundung seiner Zahlen zu den ganzen Zahlen 2 und 3 Grössen zu vernachlässigen welche $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{10}$, ja sogar einmal $\frac{1}{10}$ des ganzen Quantum, worum es sich handelt, betragen. Ich kann also nicht umhin, auch aus diesem Grunde die Zulässigkeit des von Landolt aus seinen Ergebnissen gezogenen Schlusses in Abrede zu stellen.

Delft, 22. September 1873.

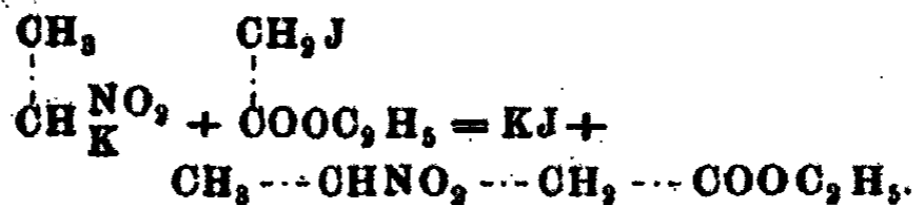
326. Victor Meyer und C. Wurster: Ueber die Nitroverbindungen der Fettreihe. Sechste Mittheilung.

(Eingegangen am 30. September.)

Nachdem wir in unserer letzten Mittheilung¹⁾ die Bromverbindungen des Nitroäthans beschrieben, haben wir uns eingehend mit dem Studium der Umsetzungen beschäftigt, die durch Einwirkung

¹⁾ Diese Berichte VI, S. 24.

von organischen Bromüren oder Jodüren auf die Metallderivate des Nitroäthans bewirkt werden. Unsere Hoffnung, auf diese Art eine allgemeine Synthese kohlenstoffreicherer Nitroverbindungen zu begründen, hat sich bisher nicht bestätigt, indem in den meisten Fällen die zu erwartende einfache Reaction nicht eintritt. Mit besonderer Sorgfalt haben wir die Einwirkung von Jodessigäther auf eine Lösung von Nitroäthan in der äquivalenten Menge alkoholischen Kalis untersucht; wir hofften so Nitrobuttersäureäther zu erhalten, gemäss der Gleichung:



Beim Vermischen findet anfangs keine Reaction statt, nach einigen Minuten beginnt dieselbe von selbst und vollendet sich unter lebhaftem freiwilligem Sieden und reichlicher Abscheidung von Jodkalium. Wasser fällt ein braunes, noch jodhaltiges Oel, das nach nochmaliger Behandlung mit alkoholisch-kalischer Nitroäthanlösung jodfrei war. Dasselbe enthält ausser etwas Nitroäthan reichliche Mengen eines stickstoffhaltigen, obstartig riechenden Oels, das um 200° unter Zersetzung siedet. Auch bei einem Versuche, es im Körner'schen Vacuum zu destilliren, wurde es grösstentheils zersetzt. Mit Wasserdämpfen ist es nicht destillirbar. Eine Reinigung desselben war also nicht ausführbar. — Mit Zinn und Salzsäure reducirt, gab es eine schwarze, schmierige Masse, aus der keine Amidobuttersäureverbindung erhalten werden konnte. Durch Behandlung mit siedendem Barytwasser gab das Oel neben etwas stickstoffhaltigem, leicht flüchtigem Produkt (Nitropopan?) nur kohlensauren Baryt und braune Schlüere, aber kein Bariumsalz einer Nitrosäure.

In ähnlicher Weise verliefen die meisten synthetischen Versuche, die mit andern Jodüren und Bromüren begonnen wurden; es trat zwar immer Abscheidung von Brom- oder Jod-Metall ein, doch liessen sich keine charakterisirten organischen Verbindungen erhalten. Die Einwirkung von Jodbenzyl, welche bessere Resultate verspricht, sind wir noch beschäftigt zu untersuchen.

Einwirkung von Schwefelsäure auf Nitroäthan.

Das Nitroäthan durch Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure weiter zu nitriren, ist uns noch nicht gelungen. Dagegen hat die Einwirkung von Schwefelsäure allein unser Interesse längere Zeit in Anspruch genommen. Es entstehen hierbei mindestens drei verschiedene Säuren, von denen wir zwei im reinen Zustande erhalten und analysirt haben; auch ist es uns gelungen, die Bedingungen auf-

zufinden, unter denen die eine oder die andere vorzugsweise entsteht, und in diesem Sinne sollen unsere Resultate im Folgenden beschrieben werden.

Einwirkung von rauchender Schwefelsäure.

Nitroäthan wurde unter Abkühlung in rauchender Schwefelsäure gelöst. Wird die vollkommen homogene Mischung, welche sich ohne jede Gasentwicklung gebildet hatte, ganz gelinde erwärmt, so tritt eine äusserst stürmische, von lebhafter Gasentwicklung begleitete Reaction ein, nach deren Beendigung die Flüssigkeit vorsichtig in Wasser gegossen und mit Bariumcarbonat neutralisirt wird.

Die vom Bariumsulfat heiss filtrirte Flüssigkeit scheidet beim Erkalten eine reichliche Krystallisation atlasglänzender Blättchen ab, die Mutterlauge liefert noch mehr davon. Durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser wird das Salz leicht rein erhalten und erwies sich als das Bariumsalz der Aethylendisulfosäure.

Die Analyse ergab:

	Berechnet.	Gefunden.
Ba:	42.15	42.70
S:	19.70	20.29

Das leicht lösliche Bleisalz bildet schuppenförmige Krystalle, in denen wir (lufttrocken) 2 Moleküle H_2O fanden. (Husemann fand $1\frac{1}{2} H_2O$.)

	Berechnet für:	Gefunden.
C_2H_4	} $SO_3 Pb + 2 H_2O$	
H_2O :		8.35

Auch das Silber- und Ammoniumsalz wurden krystallisirt erhalten. Die aus dem Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschiedene Säure erstarrte über Schwefelsäure zu mehr als zolllangen, fast fingerdicken äusserst zerfliesslichen Prismen, die bei 92° schmolzen, während Husemann den Schmelzpunkt bei 94° beobachtete.

Einwirkung von englischer Schwefelsäure.

Nitroäthan löst sich leicht in englischer Schwefelsäure auf¹⁾ und wird durch Wasser wieder abgeschieden. Hat man keinen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure angewandt, so tritt namentlich bei grösseren Mengen Nitroäthan nach einiger Zeit von selbst eine stürmische Reaction ein, bei welcher ein grosser Theil des Materials und Produktes verloren geht. Dies lässt sich aber vermeiden, wenn man einen sehr

¹⁾ Enthält das Nitroäthan noch Spuren von Jod, so ist die Lösung intensiv roth, bei reinem Nitroäthan farblos. Dies Verhalten kann zur Prüfung der Reinheit benutzt werden.

grossen Ueberschuss von Schwefelsäure (etwa das 15-fache Gewicht) anwendet (wobei dieser gewissermassen als Verdünnungsmittel der Mischung wirkt) und in kleinen Portionen arbeitet. Von selbst tritt dann gar keine Reaction ein; dieselbe vollzieht sich aber glatt und ohne jede Bräunung, wenn man die Mischung vorsichtig einige Minuten im Sieden erhält. Man bereitet nunmehr, wie gewöhnlich, das Bariumsalz durch Neutralisation mit reinstem Barythydrat (auch die angewandte Schwefelsäure war chemisch rein); das Bariumsalz lässt sich nun fast bis zur Trockne eindampfen, ohne dass sich etwas ausscheidet, es ist also keine Spur Aethylendisulfosäure entstanden. Das Salz wurde aus der concentrirten Lösung durch Alkohol gefällt. Wir fanden in demselben keinen Stickstoff, dagegen Schwefel und zweifelten daher anfangs nicht, es mit einer Sulfosäure zu thun zu haben; durch Fällung mit salpetersaurem Silber wurde das Silbersalz bereitet, welches ebenfalls Schwefel enthielt, aber eine so frappante Aehnlichkeit mit essigsaurem Silber zeigte, dass an der Identität kaum gezweifelt werden konnte. In der That war es nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser schwefelfrei und erwies sich bei der Analyse als Silberacetat.

Berechnet.	Gefunden.
Ag: 64.67	64.14

Auch das durch Alkohol gefällte, noch etwas schwefelhaltige Bariumsalz wurde analysirt und ergab 53.1 pCt. Barium, während essigsaurer Baryt 53.7 pCt. enthält. Die darin vorhandene Schwefelmenge war zu klein, um quantitativ bestimmt zu werden.

Die Identität mit Essigsäure wurde überdies durch die blutrothe Färbung mit Eisenchlorid und durch die Kakodyl-*Reaction* nachgewiesen.

Das Produkt der Einwirkung von englischer Schwefelsäure auf Nitroäthan ist also Essigsäure. Die Schwefelsäure verdrängt die Nitrogruppe aus dem Molekül, und diese sowohl, wie die Schwefelsäure selbst wirken oxydirend auf den Rest CH^2 , welcher so in Essig-



säure übergeht. Doch beweist der in den rohen Salzen gefundene geringe Schwefelgehalt, dass sich gleichzeitig ein wenig einer Sulfosäure bildet.

Die Mutterlauge, aus welcher der essigsaure Baryt mit Alkohol gefällt ist, liefert eingedampft ein firnissartiges stickstoffhaltiges Barytsalz in kleiner Menge, welches vielleicht die gesuchte Nitroäthansulfosäure enthält. Grössere Mengen davon entstehen, wenn man chemisch reine rauchende Schwefelsäure unter fortdauernder Abkühlung einen oder mehrere Tage auf Nitroäthan wirken lässt. Hierbei findet, wie gesagt, keine äusserlich bemerkbare Reaction, noch

Gasentwicklung statt; dennoch werden ebenfalls merkliche Mengen Essigsäure daneben gebildet. Die Untersuchung des dabei entstehenden firnissartigen Barytsalzes beschäftigt uns noch.

Behandelt man Nitroäthan mit alkoholischer Kalilauge, so entsteht bekanntlich nicht, wie durch Natronlauge, ein Niederschlag. Die Flüssigkeit erwärmt sich, bleibt sonst aber äusserlich unverändert. Verdünnt man nun mit Wasser, so wird durch verdünnte Schwefelsäure kein Nitroäthan gefällt. Schüttelt man die saure Flüssigkeit mit Aether aus, so hinterlässt dieser beim Verdunsten prachtvolle, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Prismen, die sich zu probnitähnlichen Drusen vereinigen. Dieselben besitzen einen süssen Geschmack, sind aschenfrei, stickstoffhaltig und verpuffen, der Flamme genähert, gelinde. Aus Wasser umkrystallisirt, zeigen sie den Schmelzpunkt 82° , wobei sie sich unter lebhafter Gasentwicklung in eine farblose, nicht mehr erstarrende Flüssigkeit verwandeln.

Ob hier das Azo- oder Azoxyäthan vorliegt, wird die nähere Untersuchung dieses schönen Körpers zeigen, und wäre dies um so interessanter, als es uns auf keine Weise gelungen ist, aus dem Nitroäthan mit Natriumamalgam Azoverbindungen zu erhalten.

Die aus diesem Versuch folgende Nichtexistenz des Kaliumnitroäthans, welches man in einer alkoholisch-kalischen Lösung des Nitroäthans bisher angenommen¹⁾, und welche um so auffallender ist, als das Natriumnitroäthan so ausserordentlich leicht erhalten wird, erklärt in einfacher Weise die Erfolglosigkeit unserer Versuche, mit Hilfe dieser Lösungen Synthesen auszuführen.

Es dürfte wohl kaum eine Reaction bekannt sein, in welcher Kali- und Natronhydrat sich so verschieden verhalten, als gegen Nitroäthan und seine Homologen.

Zürich, September 1873.

327. Em. Schöne: Ueber die Dioxyde des Bariums, Strontiums und Calciums.

(Eingegangen am 14. September; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

In der Sitzung der Londoner chemischen Gesellschaft vom 5. Juni d. J. ist von J. Convoy²⁾ eine Mittheilung gemacht worden

¹⁾ Vgl. z. B. Gal, diese Berichte VI, S. 767.

²⁾ Chem. News 27, 291; ebenso diese Ber. VI, 769.

„über Calcium- und Strontium-Peroxyd“. Der Verfasser hat offenbar keine Kenntniss gehabt von meiner vor 7 Jahren veröffentlichten Arbeit¹⁾ über denselben Gegenstand. Da dieselbe auch sonst ausserhalb Russlands unbekannt geblieben zu sein scheint, so erlaube ich mir, an dieser Stelle Einiges aus ihr zur Ergänzung der Angaben Convoy's mitzutheilen und füge einige Beobachtungen bei, die von mir später gemacht sind.

Ich erhielt die Dioxyde der Metalle der alkalischen Erden nach der ursprünglichen Methode Thénard's²⁾ durch Fällung der Lösungen der entsprechenden Hydrate mittelst einer reinen Lösung von Wasserstoffhyperoxyd. Um reine Verbindungen zu erhalten, ist es nöthig, die Lösung des Wasserstoffhyperoxyds in diejenige der kaustischen alkalischen Erden zu giessen; ferner müssen die letzteren im Ueberschusse sein, d. i. auf ein Mol. H_2O_2 ist mindestens ein Mol. des Hydrats $R(OH)_2$ zu nehmen. Andernfalls entstehen Verbindungen der Hyperoxyde dieser Metalle mit Wasserstoffhyperoxyd. Von letzteren Verbindungen habe ich diejenige des Bariums — BaH_2O_4 oder $BaO_2 \cdot H_2O_2$ — ausführlich studirt und werde von ihr an einer anderen Stelle weitere Mittheilung machen.

In Uebereinstimmung mit Convoy fand ich für die Strontium- und Calciumverbindung die Formeln $SrO_2 + 8aq.$ und $CaO_2 + 8aq.$; die Bariumverbindung ist analog zusammengesetzt: $BaO_2 + 8aq.$ ³⁾. Ich bemerke, dass ich bei der Analyse der Verbindungen die Abwesenheit einer höheren Oxydationsstufe experimentell bewiesen habe.

Es ist bemerkenswerth, dass von Vernon Harcourt⁴⁾ für das krystallisirte Natriumhyperoxyd eine analoge Formel $Na_2O_2 + 8aq.$ gefunden ist.

Hydrate des Strontiumdioxyds mit 10 und 12 Mol. Wasser, die Convoy erwähnt, habe ich keine Gelegenheit gehabt zu beobachten.

Die Hyperoxydhydrate der alkalischen Erdmetalle sind in Wasser schwer, in Alkohol und Aether nicht löslich; die wässrige Lösung⁵⁾ reagirt alkalisch.

An freier Luft verwittern sie leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur und lassen die Dioxyde wasserfrei zurück; die Kohlensäure

¹⁾ *Bulletin de la Soc. Imp. des Naturalistes de Moscou*, 1866 No. III, p. 208.

²⁾ *Ann. chim. phys.* [2] 8, 306. 1818.

³⁾ Bisher nahm man die Formel $BaO_2 + 8aq.$ an, auf Grund einer approximativen Analyse, die Liebig und Wöhler (*Pogg. Ann.* 24, 172. 1833) von dem Hydrat machten, welches sie durch Behandeln des durch Erhitzen von Baryt mit Kaliumchlorat dargestellten Hyperoxyds mit Wasser erhalten hatten.

⁴⁾ *Quart. Journ. of the chem. soc.* 14, 279. 1861.

⁵⁾ V. Harcourt erhielt die Verbindung $Na_2O_2 + 8aq.$ (a. a. O.) durch Auskrystallisiren aus wässriger Lösung. Gegenüber diesem bisher nicht widerlegten Factum dürfte die von Weltzien (*Ann. Chem. Pharm.* 188, 144 ff.), Schönbein u. A. ausgesprochene Ansicht, dass von Lösungen der Hyperoxyde keine Rede sein könne, nicht aufrecht zu erhalten sein.

der Luft verwandelt sie dabei theilweise in Carbonate. In gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt sind sie vollkommen haltbar. Unter Wasser liegend entlassen sie sehr langsam Wasserstoff, wobei das entstehende Metallhydrat sich löst; die Zersetzung ist jedoch auch so trotz jahrelangen Stehens nur eine theilweise, und es scheint, dass ein gewisser Gehalt des überstehenden Wassers an dem entsprechenden Metallhydrat ihrer weiteren Zersetzung Einhalt thut.

In Bezug auf ihr Verhalten bei erhöhter Temperatur ist Folgendes zu bemerken. Bei schneller Erhitzung über freiem Feuer verlieren sie 1 At. Sauerstoff neben Wasser und lassen zunächst die Metallhydrate zurück. Bei langsamer Steigerung der Temperatur und immer dann, wenn die Temperatur nicht über 130° C. erhöht wird, entlassen sie ausschliesslich Wasser; es bleiben dann die Dioxyde wasserfrei als lockere, magnesiaähnliche Pulver zurück. Dass Convoy das wasserfreie Calciumdioxyd bläulichbraun (*pale buff*) gefärbt erhielt, kann nur von einer Beimengung herrühren; die reinen, wasserfreien Dioxyde sind alle drei schneeweiss. Das wasserfreie Bariumdioxyd ebenso wie das Strontiumdioxyd schwinden beim weiteren Erhitzen sehr bedeutend zusammen¹⁾; ersteres schmilzt in heller Rothgluth vollkommen und entlässt dann unter Blasenwerfen Sauerstoff; in dem Maasse, als letzterer entweicht, wird die Masse strengflüssiger²⁾. Die Dioxyde des Strontiums und Calciums schmelzen nicht bei Rothgluth, geben aber dabei, ersteres schwieriger, letzteres leichter, 1 At. Sauerstoff ab, unter Zurücklassung der Monoxyde.

Die mikroskopische Untersuchung ergab, dass die Hyperoxydhydrate der Metalle der alkalischen Erden unter einander isomorph sind und im quadratischen System krystallisiren. Die gewöhnlichsten Combinationen sind $\infty P \cdot oP$; durch Vorherrschen von oP werden die Krystalle tafelförmig. Als Abstumpfung der Prismenkanten erscheint $\infty P \infty$. An besonders gut krystallisirten Individuen der Calciumverbindung wurde ausserdem noch, jedoch nur sehr untergeordnet, P beobachtet. Bei schneller Entstehung ist die Ausbildung der Endfläche bei Weitem überwiegend, und es resultiren Blättchen, bei langsamer dagegen kommen die Prismen mehr zur Entwicklung, und man trifft würfel- und säulenförmige Gestalten an, so namentlich bei der Bariumverbindung, wenn sie erhalten wird durch freiwillige Zersetzung der oben erwähnten Verbindung BaH_2O_4 unter Wasser.

¹⁾ Hierbei beobachtete ich häufig eine Feuererscheinung, verbunden mit einem explosionsartigen Geräusch und Umherschleudern eines Theiles der Masse. Dies kann jedoch möglicher Weise durch den Umstand bedingt gewesen sein, dass die Kryställchen, um sie schnell trocken zu erhalten, mit Alkohol und Aether behandelt waren.

²⁾ Bereits Gay-Lussac und Thénard erkannten, dass das Hyperoxyd leichter schmilzt als das Oxyd; in einigen neueren Lehrbüchern wird fälschlich das Gegentheil angegeben.

Sehr häufig sind auch dendritische Bildungen. Versetzt man eine Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, welche ein Salz eines Erdalkalimetalls gelöst enthält, mit dem Hydrat eines anderen, so erhält man Krystallisationen, welche als isomorphe Gemische der Dioxydhydrate beider zu betrachten sind.

Petrowskoje Rasumowskoje bei Moskau, den 1./13. September 1873.

328. W. Markownikoff: Mittheilungen aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium in Odessa.

(Eingegangen am 26. September; verl. in der Sitz. von Hrn. Liebermann.)

Ich erlaube mir, der chemischen Gesellschaft einige kurze Mittheilungen über die in meinem Laboratorium im verflossenen academischen Jahre unternommenen Untersuchungen zu machen. Einige derselben sind noch nicht abgeschlossen, da ich aber meine chemische Thätigkeit nach einem anderen Laboratorium übertrage, so können sie schon jetzt, glaube ich, auf den Seiten der Berichte ihren Platz finden. Die Resultate dieser Arbeiten sind jedenfalls meistens positive.

Ueberführung der Diäthoxalsäure in die Diäthyl-essigsäure. Obgleich der Zusammenhang zwischen Oxyssäuren der Reihe $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} C(OH)CO_2H$ und der einbasischen Säuren $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} CHCO_2H$ theoretisch festgestellt ist, sind doch die direkten Umwandlungen der einen in die anderen noch nicht ausgeführt worden¹⁾. Hr. St. Drobjasgin hat aus dem diäthoxalsauren Aethyl mit PCl_5 chlorisocapro-saures Aethyl dargestellt, $\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} CClCO_2C_2H_5$ und letzteres durch Natriumamalgam in die Isocaproensäure übergeführt. Der Aether der gechlorten Säure spaltet sich bei der Destillation in Äthylcrotonsaures Aethyl und HCl , was man schon aus den Arbeiten von Frankland und Duppa und Geuther erkennen kann. Dieselbe Säure entsteht auch bei der Reduction und nachherigem Verseifen des Äthylcrotonsauren Aethyls. In beiden Fällen bekommt man auch die Äthylcroton-säure. Die vollständige Trennung der beiden Säuren durch fractionirte Destillation gelang noch nicht wegen des kleinen Unterschiedes im Siedepunkte der beiden Säuren. Wir haben nur so viel der genügend reinen Säure gehabt, um die Identität ihrer Eigenschaften mit den von F. und D. angegebenen zu constatiren. Die Bibromisocaproensäure, durch Vereinigung von Brom mit Äthylcrotonsäure

¹⁾ Ich habe früher angegeben, dass die Diäthoxalsäure mit HJ sich ganz anders verhält als z. B. die Milchsäure. Journal d. R. chem. Gesellsch. 1870.

erhalten (krystallinisch, schmilzt bei 77°), ist auch in die Untersuchung gezogen worden. Die Produkte ihrer Einwirkung auf AgOH sind noch nicht näher untersucht worden.

Ueber die Bildung des polymeren Isobutylaldehyds. Hr. St. Demtschenko wollte aus Isobutylaldehyd $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$ erhalten, um die Umwandlungen dieses Körpers nach einigen Richtungen zu untersuchen, bekam aber bei der Einwirkung des PCl_5 auf Isobutylaldehyd ein Polymeres. Indem er sich mit der Reindarstellung und Bestimmung der Eigenschaften dieses Körpers beschäftigte, erschien die Arbeit von Barbaglia über denselben Gegenstand. Barbaglia erhielt $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ bei dem Chloriren des $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, konnte aber nicht bei der Wiederholung des Versuches dieselben Resultate erhalten. Die Bedingungen der Bildung dieses Körpers blieben also unbekannt. Aus den Versuchen des Hrn. Demtschenko folgt, dass die Polymerisation des Isobutylaldehyds unter denselben Umständen erfolgt, wie die des gewöhnlichen Aldehyds, das heisst bei der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure und gasförmiger Chlorwasserstoffsäure. Beim Zusammenbringen der Substanzen bemerkt man starke Erhitzung, und beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei von feinen Nadeln. Ebenso wirkt auch PCl_5 , wahrscheinlich durch die kleine Menge des HCl , welche es mit der Feuchtigkeit bildet. Daraus ersieht man, dass die Bildung des Polymeren bei Barbaglia auch durch das Vorhandensein des HCl und des Wassers erklärt werden kann. $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ ist krystallinisch, schmilzt bei $59-60^{\circ}$ und erstarrt wieder bei 88° . Siedepunkt 194° . Es krystallisirt aus heissem Wasser und aus Alkohol in Nadeln, verhält sich ebenso bei der Sublimation.

Ueber das sogenannte Ceten. Dieser Kohlenwasserstoff ist seit seiner Entdeckung sehr wenig untersucht worden. Dumas und Peligot haben ihn durch Destillation des Aethals mit Phosphorsäureanhydrid dargestellt, seine Eigenschaften aber sehr oberflächlich beschrieben. Bei der Darstellung desselben nach den Angaben von D. und P. erhielt Hr. St. Elissafof einen Kohlenwasserstoff, der keinen constanten Siedepunkt hatte. Die Analysen verschiedener Fractionen stimmten gut mit der Formel C_nH_{2n} . Es bilden sich augenscheinlich bei dieser Darstellungsmethode verschiedene Kohlenwasserstoffe, und das, was man bis jetzt als Ceten $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ betrachtete, ist ein Gemenge von verschiedenen Kohlenwasserstoffen. Um sie in genügenden Quantitäten für weitere Untersuchungen zu haben, sollte man zuerst für eine einfache Methode der Darstellung von reinem Cetylalkohol sorgen. Nach den bis jetzt gemachten Beobachtungen scheint die fractionirte Destillation des rohen essigsauren Cetyläthers das Beste zu sein.

Ueber einige Methoden der Bildung der zusammengesetzten Aether. Eine der gewöhnlichen Darstellungsmethoden

dieser Aether ist die Destillation einer Mischung von Alkohol und der Salze einer organischen Säure mit Schwefelsäure. Gewöhnlich nimmt man bei der Erklärung des Processes an, dass die durch Schwefelsäure freigemachte organische Säure leichter während des Entstehungszustandes reagirt, als bei der Destillation dieser Säure mit Alkohol. Es ist aber bekannt, dass bei der Destillation der Schwefelsäure mit Alkohol und irgend einer flüchtigen organischen Säure auch ein zusammengesetzter Aether gebildet wird. Um diese Reaction zu erklären, ruft man die altbekannte katalytische Kraft zu Hülfe. Die Vortheile einer solchen Erklärung bestehen bekanntlich hauptsächlich darin, dass dieselbe nichts erklärt. Man könnte aber denken, dass die Wirkung der Schwefelsäure in den beiden Reactionen ebendieselbe, wie bei der Bildung des gewöhnlichen Aethers sei. Es bildet sich zuerst eine Aetherschwefelsäure, welche dann einen mit einer organischen Säure zusammengesetzten Aether liefert. Um diese Voraussetzung zu bestätigen machte Hr. Effert Eghis einige Experimente, welche positive Resultate gegeben haben. Es bildet sich nämlich bei der Destillation einer concentrirten Lösung der Aethylschwefelsäure mit Essigsäure Essigäther. Ist das einmal constatirt, so ist es leicht, auf den Gedanken zu kommen, dass die verhältnissmässig kleinen Quantitäten Schwefelsäure im Stande sind, beträchtliche Mengen einer Mischung von Alkohol und einer organischen Säure in Aether zu verwandeln; mit einem Worte ist hier ein ununterbrochener Process möglich, wie bei der Darstellung des gewöhnlichen Aethers nach der Methode von Mitscherlich.

Der Versuch wurde so geleitet: Schwefelsäure wurde in eine Retorte gebracht. Ein Trichter mit ausgezogener Spitze ging durch den Tubulus bis auf den Boden der Retorte, welche in ein Paraffinbad gestellt wurde. Wenn dasselbe 130° erreichte, liess man eine moleculare Mischung aus Alkohol und Essigsäure aus dem Trichter fliessen. Der abdestillirte Aether wurde mit einer kleinen Quantität Wasser gewaschen und gewogen.

1) 10 Gr. Schwefelsäure und 50 Gr. Essigsäure von 1.065 sp. Gew. mit 38 Gr. Alkohol (93 pCt.) gaben 70 Gr. Essigäther. Die Reaction wurde 4 Stunden lang geleitet.

2) 10 Gr. SO_4H_2 und 60 Gr. Essigsäure mit 46 Gr. Alkohol haben 70 Gr. Essigäther gegeben. Die Reaction dauerte 3 Stunden.

Für die zwei folgenden Versuche diente ebendieselbe Quantität Schwefelsäure, welche für den Versuch 2. genommen wurde.

3) Eine Mischung aus 60 Gr. Essigsäure und 45 Gr. Alkohol gab während einer $\frac{1}{2}$ stündigen Reaction 90 Gr. Essigäther.

4) Eine neue Mischung gab noch 78 Gr. Essigäther.

Es wurden also mittelst 10 Gr. Schwefelsäure 232 Gr. rohen Essigäthers erhalten.

Die Methode wurde auch zur Darstellung der Aether der zwei-
basischen Säuren angewandt. Die ununterbrochene Darstellung dieser
Aether ist aber undenkbar wegen der Schwerflüchtigkeit dieser Ver-
bindungen. Jedenfalls scheint diese Methode zur Darstellung z. B.
des Bernsteinsäureäthyläthers von allen anderen die beste zu sein.
Während zweistündigen Kochens mit umgekehrtem Kühler einer Mi-
schung aus 20 Gr. Bernsteinsäure, 8 Gr. Alkohol und 1 Gr. Schwefel-
säure wurden 25 Gr. roher Aether erhalten. Die Theorie fordert 29 Gr.

Die Versuche zeigen, dass die Dauer der Reaction und die Tem-
peratur des Erhitzens nicht durch eine grössere Quantität Schwefelsäure
ersetzt werden können.

Die ausführlichere Beschreibung dieser Untersuchungen wird näch-
stens in dem Journale der russischen chemischen Gesellschaft erscheinen.

Moscau, d. 14./26. September 1873.

329. C. Fronmüller: Ueber das Cyanthallium.

(Aus dem chem. Institut zu Marburg; verl. in der Sitz. von Hrn. Liebermann.)

Der chemische Charakter des Thalliums, das sich in seinen Ver-
bindungen bald wie ein Schwermetall verhält, bald den Alkalimetallen
nahe steht, liess es interessant erscheinen, die Cyanverbindungen des-
selben zu untersuchen. Für die meisten Metalle charakteristisch, sind
dieselben namentlich geeignet, über das chemische Verhalten des Thalli-
ums Licht zu verbreiten. Der Gegenstand gewinnt noch dadurch be-
deutend an Interesse, dass das Thalliumcyanür sonst noch nicht unter-
sucht worden ist und die Angaben darüber sich vielfach widerspre-
chen. Deshalb unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Professor
Carius diese Untersuchung.

Nach vielen vergeblichen Versuchen, das Cyanthallium darzu-
stellen, die ich hier nicht ausführlicher beschreiben will, und deren
Misslingen durch die leichte Zersetzbarkeit des Cyanmetalls bedingt
ist, gelang es endlich, dadurch, dass alle Veranlassung einer Zer-
setzung der Verbindung ausgeschlossen wurde, das Cyanthallium rein
zu erhalten.

Ich habe mich im Laufe meiner Untersuchung davon überzeugt,
dass das Cyanthallium in Wasser leicht löslich ist, (die Angabe, dass
man Cyanthallium aus concentrirten Thalliumoxydulsalzlösungen mit
Cyankalium fällen könne, ist demnach unrichtig) durch die Kohlensäure
der Luft zersetzt wird, dass sich die wässrige Lösung desselben bei
Luftabschluss vollständig unter Bildung von NH_3 und CH_2O_2 zersetzt,
und dass die Verbindung auch bei höherer Temperatur (schwacher
Glühhitze) im trocknen Zustande nicht bestehen kann.

Diese verschiedenen Umstände, welche die Reindarstellung der Verbindung so sehr erschweren, werden am besten vermieden, wenn man auf folgende Weise operirt. Eine kochend gesättigte Lösung von $8\text{TI}_2\text{O}_4$ wird mit einer zur Ausfällung der SH_2O_4 nöthigen Menge siedend gesättigter Barytlösung versetzt und vom SBaO_4 in einen Kolben sofort abfiltrirt. Nach dem Erkalten wird die Thalliumoxydulösung mit überschüssiger concentrirter Blausäure versetzt; dann fügt man nach einigem Umschütteln Alkohol in reichlicher Menge zu und hierauf soviel Aether, als sich in der Flüssigkeit zu lösen vermag. Dabei entsteht sofort ein schwerer, amorpher, weisser Niederschlag, der sich bei einigem Umschütteln des Kolbens leicht absetzt. Wenn sich die Menge des Niederschlags nicht mehr vermehrt, dekantirt man rasch ab und wäscht das gefällte Cyanthallium mit Aether-Alkohol gut aus, worauf es sofort unter der Luftpumpe getrocknet wird.

Wendet man beim Sättigen der Thalliumoxydulösung mit Blausäure einen sehr grossen Ueberschuss ganz concentrirter Blausäure an, so sieht man sogleich die weisse Fällung eintreten, die durch den Aether-Alkohol jedoch noch beträchtlich vermehrt wird. Nach diesem Verfahren erhält man jedoch nur etwa ein Drittel der theoretischen Menge Cyanthallium. Ein grosser Theil entzieht sich der Fällung, weil die Thalliumoxydulösung durch die Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Salzes ziemlich verdünnt ist. Das auf diese Weise dargestellte gut getrocknete Cyanthallium wurde analysirt und erwies sich bis auf eine ganz unbedeutende Menge Kohlensäure chemisch rein:

ONTI berechnet.	Gefunden.	Gefunden.	Gefunden.
Tl = 88.69	—	89.27	89.23
C = 5.21	5.25	—	—
N = 6.08	5.93	—	—
99.98			

Der Stickstoff wurde durch Glühen mit Natronkalk als NH_3 bestimmt. Bei der Bestimmung des N als Gas erhielt ich immer viel zu wenig, und zwar deshalb, weil das Cyanthallium durch feuchte Kohlensäure leicht zersetzt wird und es bei der Bestimmung des N als Gas schwer ist, das Wasser vollkommen auszuschliessen. Die Thalliumbestimmungen, die ich theils mit JH, theils mit JK in grosser Menge gemacht habe, gaben alle kein genaues Resultat, sie variirten von 0.5 pCt. zu wenig bis 0.5 pCt. zu viel; doch habe ich bis jetzt noch keine bessere Bestimmungsmethode des Thalliums auffinden können. Durch die Stickstoff- und Kohlenstoffbestimmung ist aber jedenfalls die Identität des von mir dargestellten Salzes mit dem Thalliumcyanür (TI Cy) nachgewiesen.

Das Thalliumcyanür besitzt folgende Eigenschaften. Es ist gefällt

ein weisses amorphes Pulver, das stark nach H₂Cy riecht, leicht löslich in Wasser (100 Th. Wasser lösen bei 28,5° C. 16,8 Th. Tl Cy). Aus einer heissen conc. wässerigen Lösung krystallisirt es beim Erkalten in Gestalt kleiner glänzender Blättchen (rectangulär oder schief rhombisch?). Beim Erhitzen schmilzt es unter Zersetzung und Bräunung; es entwickelt sich dabei viel nicht brennbares Gas, das keinen Geruch nach Cyan zeigt; dabei bleibt viel metallisches Thallium mit einer schwarzen, kohleartigen, in NHO₃ unlöslichen Substanz gemengt zurück. Die wässerige Lösung von Tl Cy reagirt intensiv alkalisch und riecht nach Cy H. Das Tl Cy wird durch die schwächsten Säuren leicht zersetzt; leitet man CO₂ durch eine concentrirte Lösung, so krystallisirt bald kohlensaures Salz in langen Nadeln aus. Erhitzt man die Lösung des Tl Cy längere Zeit in einem zugeschmolzenen Glasrohr, so wird die Blausäure vollständig in NH₃ und CH₂O₂ zersetzt. Als das Erhitzen mehrere Wochen fortgesetzt wurde, entwickelte sich beim Erwärmen der Flüssigkeit reichlich NH₃; beim Destilliren mit verdünnter SH₂O₂ ging CH₂O₂ über, ohne dass CNH durch den Geruch nachweisbar war. Diese Zersetzung ist der des Cyankaliums analog; doch wurde hierbei keine dunkle Farbe der Flüssigkeit, entstanden durch anderweitige Zersetzung der Blausäure, wahrgenommen.

Beim Erhitzen von Tl Cy mit etwas Wasser und Jod sublimirte eine grosse Menge eines in Nadeln krystallisirenden Körpers, der sich durch seine physikalischen Eigenschaften als Jod-Cyan ergab. Die Lösung des Cyanthalliums löst Cyansilber und Cyanzink leicht auf, indem gut krystallisirende, wohl charakterisirte Doppelsalze entstehen, welche weit beständiger sind, als reines Cyanthallium. Ihre Untersuchung behalte ich mir vor.

330. Eugen Schaal: Alizarin als Indicator beim Titiren.

(Eingegangen am 8. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Bei meinen Versuchen, mit Alizarin zu färben fiel mir die ausserordentliche Empfindlichkeit einer Alizarinlösung gegen Alkalien; sowie einer neutralen Lösung von Alizarin gegen Säuren auf; ich habe deshalb versucht, Alizarin als Indicator beim Titiren zu benützen und fand meine Erwartung vollständig bestätigt. Es ist nämlich eine Alizarinlösung noch weit empfindlicher als Lakmus, und ich habe gefunden, dass $\frac{1}{10000}$ Alkali noch deutlich angezeigt, sowie, dass eine neutrale Alizarinlösung bei starker Verdünnung von 0.0007 Salzsäure noch gelb gefärbt wird.

Die Alizarinlösung mache ich in der Art, dass ich überschüssiges

Alizarin mit einem Tropfen Carbonsäure in Kalllauge kochend lösen und vom Alizarin kalt abfiltriren. Eine derartige Lösung hat sich leicht bedeckt, seit März gut gehalten, während eine Lösung ohne Carbonsäure nach einigen Wochen zersetzt war. Die Reaction ist schärfer, wenn man zuerst mit Säure übersättigt und dann mit Lauge rückwärts titirt. Sobald die gelbe Farbe in Rosa übergeht, ist die Säure abgestumpft; die kleinste Spur Alkali genügt hierzu.

Neutralisirt man eine alkalische Lösung mit Säure, so fällt es nicht so scharf in die Augen; besonders stören Spuren von Kalk, Thonerde u. s. w.

Tropft man eine Lösung von Alizarin in destillirtem Wasser in Brunnenwasser und erwärmt, so färbt sich das Wasser roth, ein Beweis, dass es alkalisch ist, und es lässt sich auch der Alkaligehalt des Wassers hiermit bestimmen, ohne dass man nöthig hätte, es einzudampfen.

Tränkt man Papierstreifen mit einer alkoholischen Alizarinlösung einerseits und mit der oben beschriebenen neutralen Alizarinlösung andererseits, so hat man einen Ersatz für rothes und blaues Lakmuspapier.

Leichlingen, den 2. October 1870.

331. F. Beilstein und A. Kupffer: Mittheilungen.

(Eingegangen am 9. October.)

L. Ueber Cymole.

Gelegentlich einiger Versuche mit Cymol verglichen wir die Eigenschaften des aus verschiedenem Material bereiteten Kohlenwasserstoffes. Trotz der Versuche von Fittig, Köbrich und Jilke¹⁾, welche eine Identität des Campher-Cymols mit dem aus Römisch-Kümmelöl höchst wahrscheinlich machen, sind wiederholt Zweifel dagegen laut geworden; es war eben Fittig und seinen Schülern nicht gelungen, absolut reine Körper abzuscheiden.

1. Kümmelöl-Cymol. Das Kümmelöl wurde in bekannter Weise durch schmelzendes Kali zersetzt, das rohe Cymol mit conc. Schwefelsäure, welcher ein Viertel des Volums Wasser zugesetzt war, geschüttelt. Dadurch wird das im Cymol enthaltene Terpen polymerisirt und bleibt beim Destilliren im Rückstand. Man wiederholt die Behandlung mit Schwefelsäure, zuletzt unter Anwendung von concentrirter Säure und Abkühlen, bis keine Einwirkung mehr erfolgt.

Das Cymol siedet bei 175°, spec. Gew. = 0.8708 bei 0°, 0.8572 bei 20.2°.

¹⁾ Annal. Chem. Pharm. 145, 129.

Das Terpen im Kümmelöl ist der Grund, warum frühere Beobachter übereinstimmend angaben, dass es schwieriger krystallisirte Derivate liefere, als das Campher-Cymol. Das Terpen im Kümmelöl ist bereits von Warren¹⁾ beobachtet worden und dann auch von Fittig. Die Thatsache ist aber so in Vergessenheit gerathen, dass sie zur vermeintlichen Ueberführung des Cymols in Terpen dienen konnte²⁾.

2. Campher-Cymol wurde nach Pott bereitet und zur Reinigung erst mit Natronlauge, dann aber wiederholt mit kleinen Mengen Vitriolöl, unter Abkühlung, geschüttelt. Dadurch entzieht man den in Cymol gelösten Campher und kürzt das von Kekulé und Dittmar befolgte Fractioniren sehr erheblich ab.

Sdpkt.: 175°. Spec. Gew. = 0.8732 (0°).

Ein vergleichendes Studium des Verhaltens beider Cymole ergab eine völlige Uebereinstimmung beider. Namentlich zeigte sich dies sehr schlagend an den Sulfosäuren. Wir bezeichnen im Folgenden die Derivate des Kümmelöl-Cymols mit *a* und diejenigen des Campher-cymols mit *b*.

3. Cymol-Sulfosäure. Barytsalz. *a*: Glänzende Blättchen, enthält 3 Mol. Krystallwasser, $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$, das nicht im Exsiccator entweicht. 100 Theile H_2O lösen bei 16.2° 2.503 Theile; 100 The. Alkohol (90 pCt.) lösen bei 17.5° 5.3 The.

b-Salz: $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$. Glänzende Blättchen, das Krystallwasser entweicht erst über 100°. 100 The. H_2O lösen bei 16.8° 2.599 The.; 100 The. Alkohol (90 pCt.) lösen bei 17.5° 5.46 The.

Bleisalze. *a* = $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Pb + 3H_2O$: Glänzende Blättchen, verliert kein Krystallwasser über Schwefelsäure. Die wässrige Lösung zersetzt sich etwas beim Abdampfen. 100 The. H_2O lösen bei 16° 1.34 The.

b-Salz: Ganz ebenso. 100 The. H_2O lösen bei 16° 1.94 The.

Kalksalze. *a* = $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ca + 2H_2O$. Beim langsamen Erkalten einer nicht zu concentrirten Lösung scheiden sich prächtige, grosse, glasglänzende Tafeln ab. Erfolgt die Krystallisation nicht sofort in dieser Weise, so löse man das ausgeschiedene Salz in nicht zu wenig warmem Wasser und lasse langsam erkalten. Das Krystallwasser entweicht nicht im Exsiccator. Das Salz ist viel leichter löslich, als das Barytsalz: sein auffallendes Krystallisationsvermögen lässt es aber besonders geeignet erscheinen zur Charakterisirung der Cymolschwefelsäure.

Nach M. Jerofejew's eingehenden Messungen ist die Krystallform des Salzes monoklin:

¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1865, 667.

²⁾ Diese Berichte 1872, 489 u. 780.

$$a : b : c = 1.373958 : 1 : 1.124195.$$

$$\gamma = 95^{\circ} 18' 17''.$$

δ -Salz: In Zusammensetzung, Krystallform und Löslichkeit durchaus mit dem α -Salz übereinstimmend.

II. Ueber Wermuthöl.

Nach Leblanc's mehrfach bestätigter Angabe besteht der Haupttheil des ätherischen Oeles von *Artemisia Absinthium* L. aus einem flüssigen, bei 204° siedenden Isomeren des Camphers. Gladstone¹⁾ fand darin ausserdem einen Kohlenwasserstoff und ein tiefblaues Oel, das er als identisch mit dem blauen Körper aus Kamillen- und Schafgarbenöl betrachtete.

Beim Rectificiren des käuflichen Wermuthöles erhielten wir: 1) ein Terpen unter 160° siedend, 2) Absinthol $C_{10}H_{16}O$, Siedepunkt = 195° , und 3) ein tiefblaues Oel, zwischen $270-300^{\circ}$ siedend, völlig übereinstimmend mit dem blauen Kamillenöl, wie es von Kachler²⁾ untersucht worden ist. Dieser mit dem blauen Destillationsprodukte des Galbanum-Harzes übereinstimmende Körper ist ein Gemenge von einem Terpen und einem Polymeren des Camphers (Kachler).

Das Absinthol konnten wir nicht von einer mit der Formel $C_{10}H_{16}O$ genau übereinstimmenden Reinheit erhalten: durch blosse Destillation war offenbar eine anhaftende Beimengung nicht zu entfernen. Die Zersetzungen des Absinthols lassen aber keinen Zweifel an der Richtigkeit der Formel, welche überdies von Cahours, Gladstone³⁾ und Schwannert⁴⁾ bestätigt worden ist.

Das Absinthol weicht in seinem Verhalten vom isomeren Campher sehr ab. Mit Salpetersäure liefert es keine Camphersäure; mit Kali geschmolzen entsteht viel Harz, aber keine Säure; mit Natrium und Kohlensäure konnte keine Camphercarbonsäure (Baubigny) erhalten werden. Dagegen liefert es mit Schwefelphosphor leicht eine ansehnliche Menge Cymol, welches völlig identisch ist mit dem oben beschriebenen.

Siedepunkt des Wermuthöl-Cymols = 175° , spec. Gew. = 0.8707 (bei 0°).

Sulfosäure. Barytsalz $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Ba + 3H_2O$: Glänzende Schuppen, das Krystallwasser entweicht nicht im Exsiccator. 100 Theile H_2O lösen bei 15.8° 2.877 Theile Salz.

Bleisalz $(C_{10}H_{13}SO_3)_2Pb + 3H_2O$ und

¹⁾ Jahresb. 1868, 549.

²⁾ Diese Berichte 1871, 86.

³⁾ Compt. rend. 25, 725.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 128, 110.

Kalksalz $(C_{10}H_{11}SO_3)_2Ca + 2H_2O$: In Krystallform und Löslichkeit völlig übereinstimmend mit den früher beschriebenen Salzen.

Diese Versuche lassen es wahrscheinlich erscheinen, dass auch Cymole anderer Abkunft mit dem obigen übereinstimmen, so das Cymol aus dem Oele des Wasserschierlings (Trapp), aus dem Oele von *Ptychotis ajowan* (Hugo Müller) und aus Terpentinöl: Deville¹⁾ liess feuchte Kohlensäure bei Dunkelrothgluth auf Terpentinöl einwirken und erhielt Cymol. C. G. Williams²⁾ behandelte Terpentinöl mit Brom und dann mit Natrium und gelangte so ebenfalls zum Cymol. Barbier, Oppenheim und Kekule, die sich gleichfalls mit der Umwandlung des Terpentinöls in Cymol beschäftigten, führen diese älteren Versuche in ihren Abhandlungen nicht an. Oppenheim's Angabe über das Barytsalz seiner Sulfo-cymolsäure stimmt mit unseren Beobachtungen völlig überein³⁾.

III. Ueber Cuminsäure.

Man verarbeitet das Römisch-Kümmelöl zweckmässig in der Weise, dass man es durch einen Scheidetrichter tropfenweise zu geschmolzenem Aetzkali fliessen lässt, das sich in einem eisernen Topfe befindet, wie solche zur Ammoniakbereitung benutzt werden. In den Deckel dieses Topfes fügt man eine Würtz'sche Siederöhre und verbindet das seitliche Rohr mit einem Kühler. In den langen Schenkel der Würtz'schen Röhre kommt der Scheidetrichter. Ist die Wasserstoffentwicklung beendet, so giesst man Wasser in den Topf und destillirt das Cymol ab. Die alkalische Lösung wird mit Salzsäure gefällt und das Filtrat weggegossen; denn die Cuminsäure ist in kaltem Wasser äusserst wenig löslich. Durch Binden an Kalk und Fällen des Kalksalzes mit Salzsäure erhält man die Säure leicht rein. Schmelzpunkt = 114° (115° Gerhardt).

Barytsalz $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ba + 2H_2O$: Perlmutterglänzende, tafelförmige Blättchen, verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure.

100 Thle. H_2O lösen bei 20.5° 0.996 Thle. wasserfreies Salz.

Kalksalz $(C_{10}H_{11}O_2)_2Ca + 5H_2O$: Halbkugelförmig gruppirte Krystallbüschel seidenglänzender Nadeln, verwittert sehr leicht an der Luft, hält nach dem Trocknen über Schwefelsäure nur $3H_2O$.

100 Thle. H_2O lösen bei 20.5° 0.810 Thle. wasserfreies Salz.

Magnesiumsalz $(C_{10}H_{11}O_2)_2Mg + 6H_2O$: Perlmutterglänzende, dünne, tafelförmige Blättchen, verliert kein Wasser über Schwefelsäure.

100 Thle. H_2O lösen bei 20.5° 0.825 Thle. wasserfreies Salz.

¹⁾ Ann. chim. phys. 75, 66.

²⁾ Jahresber. f. 1860, 495.

³⁾ Vergl. auch Wright, diese Ber. 1878, 455; Fittica das. S. 938.

332. F. Beilstein: Ueber die Metall-Derivate des Cyanamids.

(Eingegangen am 9. October.)

In Band VI, S. 656 (Heft 10) dieser Berichte beschreibt Herr E. Mulder das Silber- und Kupfersalz des Cyanamids. Geuther und ich haben diese Verbindungen schon vor längerer Zeit (1858) untersucht und ausführlich beschrieben (Ann. Chem. Pharm. 108, 94). Seitdem sind unsere Beobachtungen in alle Lehrbücher übergegangen (Bittig, organische Chemie S. 197; Geuther, Lehrbuch der Chemie S. 194; Gmelin, Handbuch der Chemie, Suppl. I. S. 195 u. s. w.).

333. F. Baumstark: Untersuchungen über die Cholsäure.

(Erste Mittheilung.)

(Eingegangen am 11. October.)

Im Folgenden erlaube ich mir, Mittheilung zu machen über den ersten Abschnitt einer Untersuchung über die Cholsäure, welche mich schon längere Zeit beschäftigt. Zunächst muss ich für diese und die nächsten Mittheilungen bemerken, dass ich dem fast gänzlichen Mangel an charakteristischen Erkennungsmitteln für die Reinheit und chemische Constanz der zu untersuchenden Substanzen durch sehr oft wiederholte Versuche glaube begegnet zu sein und auf diesem Wege an dem so wenig erfreulichen Material, das so manche bereits zurückgeschreckt, einige Resultate erzielt zu haben. Demgemäss sind die analytischen Belege, wie ich sie hierin gebe, Durchschnittswerthe von mehreren, aber in ihren Resultaten sehr nahe aneinander liegenden Analysen.

Die Cholsäure ist eine einbasische, aber zweiatomige Säure. Dies ergab die Untersuchung der Aether derselben, nachdem schon zur Genüge constatirt, dass nur die Möglichkeit vorhanden, ein H durch Metall im Atomcomplex $C_{24}H_{40}O_5$ zu ersetzen. Zu dem Folgenden muss ich bemerken, dass ich mich im Widerspruch mit einigen Angaben Hoppe-Seyler's ¹⁾ befinde.

Cholsäureäthyläther $C_{24}H_{39}(C_2H_5)O_5$. Dargestellt durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Auflösung von Cholsäure in Aethylalkohol, Fällen mit Wasser, Behandeln des Gefällten mit Sodalösung in der Wärme und Aufnahme des nicht von Soda Gelösten in Aether. Der Aether hinterliess beim Verdunsten eine zunächst weiche, schmierige Masse, die über Schwefelsäure bei sehr häufigem Umrühren zu einem colophonumartigen Harze austrocknete. In Wasser unlöslich, in

¹⁾ Journ. f. pract. Chem. 89, 373.

Alkohol und Aether dagegen sehr leicht löslich. Alkalien in der Kälte und kohlensaure Alkalien in der Wärme nahmen nichts durch Säuren wieder Fällbares auf. Die Analysen ergaben:

	Gefunden.	Berechnet.
C	71.4	71.2
H	11.2	11.0

Mit Natronlauge auf 120° im Rohre erhitzt, lieferte die Verbindung cholsaures Salz und Aethylalkohol.

Hoppe - Seyler beschreibt den Aethyl- und Methyläther der Cholsäure als wohlkrystallisierende Verbindungen. Ich konnte niemals Krystallisationsfähigkeit beobachten, weder bei dem Aethyl-, noch bei dem Methyläther, auch wenn ich genau nach Hoppe's Angaben arbeitete. Dieser Punkt bedarf noch der Aufklärung. Zweitens fährt Hoppe-Seyler an, dass der von ihm untersuchte Aethyläther beim Erhitzen mit wässrigem oder weingeistigem Ammoniak bis 120° kein Amid, sondern nur das Ammoniumsalz liefere. Die von mir untersuchte Verbindung liefert mit weingeistigem Ammoniak auf 120° erhitzt so glatt das Amid, dass nach dem Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks und des Weingeistes Nichts mehr von Wasser aufgenommen wird.

Das Cholamid $C_{24}H_{39}O_4 \cdot H_2N$ ist eine harzige, gelbliche Masse, nicht in Wasser, ziemlich leicht in Säuren, leicht in Alkohol und Aether löslich. Die Analysen ergaben:

	Gefunden.	Berechnet.
C	70.6	70.8
H	10.2	10.0
N	3.5	3.4

Die auf diesem Wege erhaltene Verbindung ist vollständig identisch mit derjenigen, welche man erhält, wenn man cholsaures Ammonium im Oelbade so lange erhitzt, bis kein Wasser mehr austritt. In höherer Temperatur geht die Zersetzung weiter, indem das Amid nicht unzersetzt destillirbar ist.

Beim Erhitzen der Cholsäure oder des Cholsäureäthyläthers mit Chloräthyl gelang es mir nicht, ein zweites Mal Aethyl einzuführen. Ebenso gelang es mir auch nur das Acetyl-Radical einmal einzuführen. Wurde dagegen der Aethyläther am Rückflusskühler einige Stunden im Wasserbade mit Chlorbenzoyl erhitzt, so wurde erhalten der

Cholsäurebenzoyläthyläther $C_{24}H_{39}(C_7H_5)(C_7H_5O)O_5$. Reinigung ganz dieselbe, wie beim Aethyläther; nur wurde der Aether noch längere Zeit auf 130° erhitzt, um sicher alle noch zurückgehaltene Benzoesäure zu entfernen. Harzige Masse, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Analysen ergaben:

	Gefunden.	Berechnet.
C	73.4	73.3
H	8.8	8.9

Die Verbindung lieferte beim Erhitzen mit Alkalien neben cholsaurem Salze benzoesaures Salz und Aethylalkohol.

Wenn ich, wie ich glaube, in der Kürze hiermit gezeigt habe, dass die Cholsäure zu den im Organismus so häufig vorkommenden Verbindungen gehört, die sich dadurch auszeichnen, dass sie, je nachdem es nothwendig, Verwendung finden können, bald nach der sauren, bald nach der alkoholisch-basischen Seite, wie z. B. die Milchsäure, so geht die Analogie mit Letzterer noch weiter:

Die Dilactylsäure entspricht der Choloidinsäure.

Wenn die Existenz der Letzteren auch in Frage gestellt worden ist, so glaube ich doch dem widersprechen zu müssen, weil ich wiederholt bei Untersuchung der Produkte der gemässigten Oxydation der Cholsäure eine Verbindung in Händen gehabt habe, deren analytische Belege und sonstige von der Cholsäure und ihren Salzen abweichende Eigenschaften mich bis jetzt berechtigen, sie als Choloidinsäure anzusprechen. Doch halte ich mit einem ganz bestimmten Urtheil noch zurück, da nach dieser Richtung die Schwierigkeiten der Arbeit durch das auf ihrer Zweiatomigkeit beruhende Condensationsvermögen der Cholsäure zu bedeutend wachsen. Eine mir wiederholt hierbei vorgekommene Säure kann z. B. nach den Metallbestimmungen ihrer Salze nicht weniger als 96 Atome C enthalten, also eine viermalige Aneinanderlagerung der Cholsäure darstellen.

Dem Lactid entspricht das Produkt der trockenen Destillation der Cholsäure, welches ich schon vor der Untersuchung der Aether als eine anhydridartige Verbindung erkannte, entgegenstehend den früheren Beobachtungen, und über das ich schon einmal in medicinischen Kreisen Mittheilung machte. Dieses und die Destillationsprodukte der cholsauren Salze führten mich immer auf eine Verbindung, welche alle Reactionen, ohne Ausnahme, des Phenylalkohols zeigte, ohne dass es mir trotz sehr vieler Versuche bis jetzt gelungen wäre, die gleichmässige Bildungsweise derselben zu erzielen und analytisches Material zu sammeln.

Meine nächste Mittheilung wird sich erstrecken auf die Produkte der langsamen Oxydation der Cholsäure und der trockenen Destillation derselben und ihrer Salze. Bei Letzterer hoffe ich besonders Anschluss zu erhalten über die Constitution des Säure-Radicals durch einen Kohlenwasserstoff, welcher übergeht, wenn man ein cholsaures Salz mit überschüssigem Alkali der trockenen Destillation unterwirft.

Greifswald, den 7. October 1873.

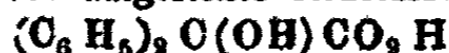
Chemisches Universitäts-Laboratorium.

834. E. Symons und Th. Zincke: Ueber Diphenyl-essigsäure und Benzilsäure.

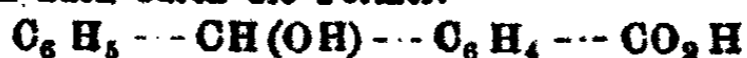
(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Eingegangen am 12. October.)

Vor einiger Zeit hat Jena¹⁾ eine Reihe von Versuchen über Benzilsäure veröffentlicht, aus denen er den Schluss zieht, dass letztere Säure die von Städeler aufgestellte Structurformel:



besitzen müsse; Jena stützte sich hierbei hauptsächlich auf das Verhalten der Benzilsäure, bei der Oxydation mit Chromsäure Benzophenon, beim Erhitzen mit Natronkalk Benzhydrol zu geben. Etwas später machte dann der Eine von uns²⁾ darauf aufmerksam, dass obiges Verhalten sich auch durch die Formel:



erklären lasse und dass demgemäss die Benzilsäure möglicherweise eine Benzhydrylbenzoesäure sein könne. Ganz neuerdings endlich hat Städeler³⁾ thatsächlich der Benzilsäure letztere Formel zugesprochen und mit derselben die Bildung der Säure zu erklären versucht, wobei er allerdings ausser Augen lässt, dass dem Benzil nicht wohl die Formel: $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COH}$ zukommen kann⁴⁾.

Augenblicklich liegt die Sache also derart, dass die bekannten Thatsachen nicht genügen, um endgültig eine Constitutionsformel für die Benzilsäure aufzustellen; erst weitere Versuche, vor Allem die Synthese der Benzilsäure oder der Diphenylglycolsäure resp. Diphenyl-essigsäure werden diesen Zweck erfüllen und als genügende Beweise angesehen werden können.

Uns ist es jetzt nach vielen vergeblichen Versuchen gelungen, diese Beweise herbeizuschaffen und dadurch die mehrfach und lebhaft discutirte Frage nach der Constitution der Benzilsäure definitiv zu entscheiden. Wir haben durch directe Synthese Diphenyl-essigsäure dargestellt, welche in allen ihren Eigenschaften mit der nach Jena's Methode aus Benzilsäure bereiteten Säure übereinstimmte; wir haben weiter die synthetische Säure in eine Oxyssäure verwandelt und letztere völlig identisch mit der Benzilsäure gefunden.

Die Synthese der Diphenyl-essigsäure gelang nur auf einem Wege, nämlich durch Erhitzen von Phenylbromessigsäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCO}_2\text{H}$ mit Benzol und Zink, alle übrigen theoretisch angedeuteten Methoden — Einwirkung von Natrium oder Natriumamalgam auf Brombenzol und Phenylbromessigsäureäther, Erhitzen von Dichloressigsäureäther

¹⁾ Ann. Ch. Pharm. 156, 77.

²⁾ ibid. 161, 110.

³⁾ Diese Berichte 1878, S. 181.

⁴⁾ Vergl. Zincke, diese Berichte 1871, S. 836.

mit Quecksilberdiphenyl, von Phenylbromessigsäureäther mit demselben Körper — gaben negative oder unbefriedigende Resultate.

Die zum Ziele führende Reaction ist ziemlich heftig, und aus dem Produkt derselben, einem zähen farblosen Syrup, der wahrscheinlich geschmolzenes diphenylessigsaures Zink darstellt, lässt sich nur schwierig die Säure in reinem Zustande erhalten. Die Reinigung gelingt durch häufiges Umkrystallisiren des trocknen Barytsalzes aus Alkohol, wobei ein schön krystallisirendes, Krystallalkohol enthaltendes Barytsalz gewonnen wird, besser noch durch Darstellung und Umkrystallisiren des Aethyläthers. Beim Umkrystallisiren des aus der rohen Säure dargestellten Barytsalzes aus Wasser und auch aus Alkohol erhielten wir stets grosse Mengen einer syrpförmigen Mutterlauge, welche zu einer glasigen amorphen Masse eintrocknete und auf Zusatz von Salzsäure die darin enthaltene Säure in zähen harzigen Massen abschied. Trotzdem bestand die glasige Masse der Hauptsache nach aus reinem diphenylessigsaurem Baryt; denn als sie in Alkohol gelöst und Salzsäuregas eingeleitet worden war, schied Wasser den Aethyläther als nahezu farbloses, rasch erstarrendes Oel ab, welches nach dem Umkrystallisiren und Verseifen direct reine Diphenylessigsäure in entsprechender Menge gab. Dieser Versuch ist insofern nicht ohne Interesse, als häufig bei Untersuchungen harzige Barytsalze erhalten werden, welche aller Umkrystallisirungsversuche spotten und deshalb oft nicht weiter beachtet werden.

Die auf angegebene Weise erhaltene reine Diphenylessigsäure $(C_6H_5)_2CH \cdot CO_2H$ ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem löslich und krystallisirt daraus in feinen, glänzenden Nadeln; Alkohol, Aether und Chloroform lösen sie sehr leicht. Der Schmelzpunkt liegt bei $145-146^\circ$. Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhitzt, geht sie in Benzophenon über.

Das Baryumsalz $(C_{14}H_{11}O_2)_2Ba + 2H_2O$ krystallisirt beim Verdampfen der wässrigen Lösung in glänzenden büschelig gruppirten Nadeln. In Alkohol ist es leicht löslich und krystallisirt daraus in grossen glänzenden monoklinen Krystallen, welche 2 Mol. Alkohol enthalten, aber ausserordentlich leicht verwittern.

Das Calciumsalz $(C_{14}H_{11}O_2)_2Ca + 2H_2O$ ist dem Baryumsalz ähnlich, aber in Wasser schwerer löslich.

Das Zinksalz $(C_{14}H_{11}O_2)_2Zn$ krystallisirt aus Wasser in derben, glänzenden Nadeln, welche beim Erhitzen unter Wasser schmelzen. Beim Umkrystallisiren aus Wasser entstehen leicht basische Salze.

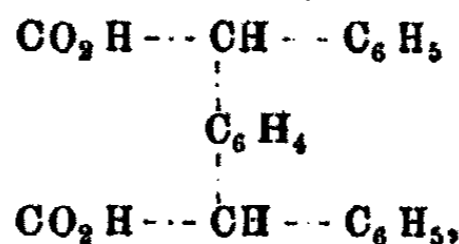
Das Silbersalz $C_{14}H_{11}O_2Ag$ bildet einen weissen käsigen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen ein krystallinisches Aussehen annimmt.

Der Aethyläther $C_{14}H_{11}O_2C_2H_5$ krystallisirt aus Alkohol

in farblosen, durchsichtigen, rechteckigen Säulen mit graden Endflächen. Er ist in Aether, Alkohol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich.

Unsere Beobachtungen stimmen also mit denen Jena's (Jena hat nur das Silbersalz und das Barytsalz dargestellt) in Betreff der freien Säure und des Barytsalzes völlig überein; sie weichen dagegen, was das Silbersalz anbelangt, in dem Jena 2 Mol. Wasser fand, ab. Dieses musste uns natürlich veranlassen, die Jena'sche Säure aus der Benzilsäure darzustellen und ihre verschiedenen Derivate mit den obigen genau zu vergleichen. Das Resultat dieser Vergleichung ergab völlige Identität beider Säuren; auch beim Silbersalz konnten wir keine Verschiedenheit beobachten, wir erhielten es ohne Krystallwasser, und die Angabe von Jena muss auf einem Irrthum beruhen, oder das Silbersalz tritt nur unter gewissen Bedingungen mit Krystallwasser auf.

Neben der Diphenyllessigsäure bildet sich bei der besprochenen Reaction eine kleine Menge einer zweiten Säure, welche sich indessen nur sehr schwer in reinem Zustande darstellen liess. Wir halten diese Säure für eine zweibasische, entsprechend der Formel:



womit eine Analyse des Silbersalzes leidlich stimmt. Ihre Bildung ist leicht erklärlich; während bei der Diphenyllessigsäure einmal die Gruppe

$\text{CO}_2\text{H} \text{---} \text{CH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5$ in das Benzol tritt, geschieht dies bei der zweiten Säure zweimal. Eine Trennung beider Säuren erreicht man durch die Barytsalze: nur der diphenyllessigsäure Baryt ist in Alkohol löslich, das Barytsalz der zweiten Säure bleibt als weisses Pulver zurück und wird durch Lösen in Wasser, Kochen mit Thierkohle u. s. w. gereinigt. Aus dem Barytsalz schied sich die Säure auf Zusatz von Salzsäure in harzigen, gelben Tropfen ab, welche allmählig erstarrten und dann bei etwa 110° schmolzen, aber nicht die Eigenschaften einer ganz reinen Substanz zeigten und auch durch kein Mittel in eine krystallisirte Form zu bringen waren.

Die oben beschriebene Bildung der Diphenyllessigsäure zeigt auf das entschiedenste, dass der Benzilsäure die Städeler'sche Formel zukommt, da die innigen Beziehungen zwischen beiden Säuren wohl kaum einem Zweifel unterworfen sein können. Um jedoch ganz

sicher zu gehen, haben wir versucht, die Benzilsäure selbst aus der synthetischen Diphenyllessigsäure herzustellen und zwar mit günstigem Erfolg. Die Darstellung gelingt ziemlich leicht durch Behandeln der auf 140–150° erhitzten Säure mit dampfförmigem Brom und nachheriges Kochen des harzigen Produktes mit Wasser oder Barythydrat; einige Schwierigkeit bietet nur die Trennung der entstandenen Diphenylglycolsäure von unzersetzter Diphenyllessigsäure; lange fortgesetztes Umkrystallisieren der freien Säure und des Barytsalzes führen aber auch hier zum Ziel. Die auf die angegebene Weise erhaltene Diphenylglycolsäure zeigte sich in allen Eigenschaften und in ihrem Verhalten zu Reagentien vollkommen übereinstimmend mit der aus Benzil dargestellten Säure, und damit ist der letzte Beweis für die Constitution jener Säure geliefert.

Von grossem Interesse würde es jetzt sein, die Bildung der Benzilsäure aus dem Benzil, in welchem die Kohlenstoffgruppierung: $C_6 - C - C - C_6$ angenommen werden muss, aufzuklären; so lange jedoch Zweifel über die Stellung der Sauerstoffatome im Benzil und über die Constitution der bei jener Reaction entstehenden Nebenprodukte herrschen, dürften derartige Versuche wenig Aussicht auf Erfolg bieten. Möglicherweise ist die kürzlich von Radziszewski¹⁾ beobachtete Bildungsweise des Desoxybenzoinis geeignet, neues Licht auf die interessanten Körper der Benzoinreihe zu werfen, vorausgesetzt, dass der von Radziszewski erhaltene Körper wirklich Desoxybenzoin ist. Nach den vorliegenden Angaben stimmen nämlich Desoxybenzoin und Tolyphenylketon, welches sehr wohl bei jener Darstellungsweise gebildet werden kann, im Schmelzpunkt und in der Krystallform so überein, dass leicht eine Verwechslung beider möglich ist und selbst der Gedanke an Identität nicht ohne Weiteres von der Hand gewiesen darf. Wir sind augenblicklich beschäftigt, beide Körper zu vergleichen und werden darüber in nächster Zeit berichten.

335. E. Salkowski: Synthese der Taurocarbaminsäure.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Ich habe vor einiger Zeit der Gesellschaft Mittheilung gemacht über die Veränderungen, welche das Taurin erfährt, wenn man es dem thierischen Organismus in grösserer Menge zuführt²⁾. Ich habe dabei namentlich betont, dass sich beim Menschen nach dem Einnehmen von Taurin im Harn eine Säure findet, die nach der

¹⁾ Diese Berichte VI, S. 489.

²⁾ Diese Berichte VI, S. 744.

Spaltung mit Barytwasser als eine Verbindung von Taurin mit Carbaminsäure betrachtet werden muss und deshalb von mir Taurocarbaminsäure genannt ist, dass bei Kaninchen dagegen, als Repräsentanten der Pflanzenfresser, eine solche Säure nicht nachzuweisen ist, sondern statt dessen Schwefelsäure und unterschweflige Säure. — Es fragte sich nun, ob die Zersetzung des Taurins bei Kaninchen in der That in einer ganz anderen Richtung erfolgt, oder ob sich anfangs auch Taurocarbaminsäure bildet, diese aber weiter zerfällt. Diese nicht unwichtige Frage erforderte zunächst Fütterungsversuche mit Taurocarbaminsäure an Kaninchen. Die Darstellung so grosser Quantitäten, wie diese Versuche sie erfordern, mit Zuhilfenahme des thierischen Organismus ist indessen so zeitraubend und mühsam, dass ich nothwendig bedacht sein musste, die synthetische Darstellung zu versuchen. Seit Griese gezeigt hat, dass nicht nur die aromatischen Amidosäuren, sondern auch das Glycocoll, als Repräsentant der fetten Amidosäuren, mit Harnstoff in der Weise reagiren, dass sie die Gruppe

$O=C-NH_2$, unter Bildung von Hydantoinssäure in letzterem Fall, gegen Wasserstoff austauschen¹⁾, lag es nahe, diesen Weg auch beim Taurin einzuschlagen. In der That erhielt ich beim Zusammenschmelzen von Taurin mit Harnstoff eine krystallisirende Säure von den Eigenschaften der Taurocarbaminsäure; allein ihre Menge war stets so gering, dass an eine Verwerthung der Reaction zur Darstellung grösserer Quantitäten nicht gedacht werden konnte; offenbar wurde der bei weitem grössere Theil der gebildeten Säure durch die Schmelztemperatur wieder zerstört. — Nicht viel besser war der Erfolg, als ich Taurin mit cyansaurem Kali zusammenschmolz, in der Erwartung, dass hierbei durch einfache Addition und Umlagerung das Kaliumsalz der Säure entstehen würde. Eine zufällige Beobachtung führte mich schliesslich auf den richtigen Weg. Als ich ein sehr inniges Gemisch von Taurin und cyansaurem Kali, annähernd in äquivalenten Mengen, in der Reibschale stehen liess, zog die Mischung zuerst Wasser an; nach 2 Tagen jedoch fand ich sie in eine strahlige Krystallmasse verwandelt, welche nichts Anderes ist, als das gewünschte Kaliumsalz. Um die Darstellung zu beschleunigen, reicht gelinde Erwärmung aus. Löst man gleiche Mol. Taurin und Kaliumcyanat in Wasser und dampft die gemischte Lösung zur Syrupsdicke ab, so erstarrt beim Erkalten der ganze Schaleninhalt zu einer festen Krystallmasse, die zu bei Weitem überwiegenden Theil aus taurocarbaminsaurem Kali besteht. Schüttelt man die concentrirte wässerige Lösung dieses Salzes mit absolutem Alkohol, so trübt sich die Flüssigkeit gleichmässig und wandelt sich in wenigen Minuten in

¹⁾ Diese Berichte II, S. 106.

einen Brei von Krystallnadeln um. Zur Darstellung der Säure aus dem Kaliumsalz wird dasselbe in Wasser gelöst, mit der entsprechenden Menge SO_4H_2 und Alkohol versetzt. Beim Verdunsten des alkoholischen Auszugs auf dem Wasserbad krystallisirt die Säure sofort aus. Sie ist durch Umkrystallisiren aus schwachem Alkohol von anhängendem schwefelsaurem Kali und etwaigen Spuren von Taurin zu befreien. Die Reaction ist eine ganz glatte, die Ausbeute kommt der theoretischen Menge sehr nahe.

Die synthetische Säure zeigt dieselbe empirische Zusammensetzung, wie die natürlich vorkommende, genau dasselbe Verhalten gegen Lösungsmittel, sie stimmt in ihrem äussern Habitus vollkommen mit ihr überein, sie spaltet sich beim Erhitzen mit Barytwasser wie diese in Taurin, CO_2 und NH_3 , ist also wahrscheinlich mit ihr identisch. Eine genauere Untersuchung der Salze wird voraussichtlich hierüber entscheiden. — Die Darstellung ist analog der Bildung der Hydantoinensäure aus schwefelsaurem Glycocoll und Kaliumcyanat, von der Wislicenus kürzlich berichtet hat.¹⁾ Sie ist ein neuer Beweis, wenn es dessen noch bedürfte, für die Richtigkeit der Ansicht Kolbe's, dass das Taurin kein Amid ist, wie Strecker meinte, sondern eine Amidosäure. — Das Sarkosin wird voraussichtlich dieselbe Reaction zeigen, und es wird sich so wenigstens der eine der von Schultzen erhaltenen Körper²⁾ mit Leichtigkeit darstellen lassen — leider steht mir dasselbe augenblicklich nicht zu Gebot. — Zu versuchen ist noch, ob das Sulfocyankalium, was allerdings nicht sehr wahrscheinlich, dieselbe Reaction zeigt. — Fütterungsversuche mit Taurocarbaminsäure werde ich demnächst anstellen.

Bei der grossen Leichtigkeit, mit der sich die Verbindung bildet, könnte vielleicht der Verdacht Raum gewinnen, dass die im Harn gefundene Taurocarbaminsäure sich erst beim Erwärmen durch Einwirkung des Harnstoffa auf das Taurin gebildet habe: das ist indessen nicht der Fall: Harnstoff und Taurin, in wässeriger Lösung abgedampft, wirken nicht auf einander ein.

¹⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 165, S. 108.

²⁾ Diese Berichte VI, 578.

Correspondenzen.

336. R. Gerstl: Die Chemie auf der 43. Versammlung der British Association in Bradford.

Der Umstand, dass der hervorragendste Chemiker Englands dieses Jahr Präsident der Association ist, giebt der Versammlung zu Bradford in den Augen der chemischen Welt einen besondern Werth.

Es war den Verehrern und Bewunderern Williamson's eine hohe Genugthuung, dass der Philosoph, dessen Name solch rühmlichen Klang besitzt, wo immer die Chemie der Gegenwart gelehrt und gelernt wird, auch in weitem Kreisen seiner Landsleute bekannt werden sollte.

Die übliche Anrede, mit welcher die Versammlung am 17. September eröffnet wurde, reiht sich in Bezug auf tiefen Sinn der Ideen, Klarheit der Folgerungen und Kühnheit der Speculation an die besten Eröffnungsreden vorhergegangener Jahre an. In einem Punkte steht sie sogar ganz einzig da. Während frühere Inauguralansprachen sich auf die Welt der Wissenschaft beschränkten oder höchstens nur hier und dort auf den Zusammenhang zwischen Fragen der naturwissenschaftlichen Theorie und socialen Problemen hinwiesen, enthielt Williamson's Rede einen kühn gefassten Vorschlag zur künftigen Erziehung des Volkes.

Die Ansprache begann mit einem Ausdruck des Bedauerns, dass eine schon längere Zeit währende Kränklichkeit Joule verhindert hätte, den Vorsatz zu übernehmen, und ging dann auf den eigentlichen Gegenstand des Discurses, das Wesen und die Bedeutung der Chemie, über. Der Redner wies auf das in den letzten Jahren so ausserordentlich rasch fortschreitende Wachsthum auf diesem Gebiet der Wissenschaft hin, ein Wachsthum so riesig, dass in dem Zeitraume einer Inauguralrede nicht einmal der magerste Umriss derselben gegeben werden könne. Doch selbst wenn dies möglich wäre, so würde ein Meeting dieser Association nicht der rechte Ort sein, Chemie zu studiren. Es sollen hier vielmehr die Fragen untersucht werden, was diese ungewöhnliche, emsige Thätigkeit in der Chemie bedeute, was für Nutzen sie hätte, und endlich — um den Zwecken der Association Rechnung zu tragen — was für die Förderung der Wissenschaften gethan werden könnte.

Der erste der drei Punkte soll, so viel als thunlich, in des Redners eigenen Worten hier Platz finden. Doch muss ich mit Bedauern bekennen, dass, wie richtig ich auch den Sinn der Worte gebe, ich nicht vermag, den edlen Schwung des englischen Originalen zu übertragen.

„Um die Bedeutung des in der chemischen Wissenschaft vor sich

gehenden Werkes zu ermessen, dürfte es wünschenswerth sein, die leitenden Ideen der Chemiker näher zu betrachten.

Seitdem der Vater der modernen Chemie, der grosse Dalton, den Chemikern einen festen Halt in der Idee von den Atomen gegeben hat, sind deren Arbeiten stets von dieser fundamentalen Idee geleitet worden, und die Arbeiten selbst haben durch Ansammlung von mehr und mehr Thatsachen jene Idee bestätigt und auch gleichzeitig unsere Kenntniss von den Eigenschaften der Atome vermehrt. Jeder Chemiker, der eine neue Verbindung untersucht, setzt voraus, dass der Körper aus einer Anzahl von Atom-Gruppen — von ihm Molecüle genannt — besteht, die alle einander gleich sind, und dass jedes Molecül eine gewisse Zahl von Atomen von wenigstens zweierlei Art enthält. Eine seiner ersten Bestrebungen ist, ausfindig zu machen, wieviel Atome jeder Art in jedem Molecüle der Verbindung sind. Ohne auf die Einzelheiten der zur Beantwortung dieser Frage dienenden Operationen einzugehen, will ich bloss aufmerksam machen auf das logische Folgern, durch das der Untersucher über den Werth seiner Experimente, wenn selbe mit einander übereinstimmen, urtheilt, und auf die Bedeutung, die er den experimentellen Ergebnissen beilegt. Wenn das Resultat mit keinerlei atomistischer Formel übereinstimmt (oder nur ganz annähernd übereinstimmt), d. h. wenn keine denkbare Atomgruppe von den in der Verbindung vorhandenen Arten in der Analyse die erhaltenen Resultate geben würde, so ist der Chemiker gewiss, dass seine Experimente fehlerhaft gewesen sein müssen; entweder enthielt das verarbeitete Specimen fremde Stoffe, oder die Handhabungen ermangelten der gehörigen Sorgfalt. Er beginnt dann die Arbeit von neuem und fährt fort, bis er auf ein solches Resultat kommt, das mit seiner Kenntniss von den Verbindungsverhältnissen der Atome verträglich ist. Es ist kaum nothwendig zu bemerken, dass selbst die besten Experimente Irrthümern unterliegen, und dass auch die mit grösster Sorgfalt gewonnenen Resultate nichts weiter, als Annäherungen zur Wahrheit sind. Jede gute Bestimmung einer reinen, homogenen Substanz liefert Resultate, die den von der Atomtheorie verlangten nahe kommen, und der Chemiker vertraut so sehr der Führung dieser Theorie, dass analytische Ergebnisse mit ihrer Hülfe berichtigt werden.

Die chemische Idee der Atome dient zwei Zwecken:

Sie giebt erstens eine klare und consistente Erklärung einer grossen Zahl von durch Experimente entdeckten Thatsachen und setzt uns in den Stand, diese mit einander zu vergleichen und zu classificiren.

Sie führt uns zweitens zu neuen Thatsachen, indem sie die Bereitung neuer Verbindungen andeutet.

Gleichzeitig lehrt sie, dass es keine Verbindung geben kann,

deren Bestandtheile in einem andern als atomistischen Verhältnisse zu einander sind, und dass, demzufolge, Experimente, welche die Existenz einer solchen Verbindung voraussetzen, fehlerhaft sein müssen.

Der grosse Berzelius hat es unumwunden erklärt, dass die Idee der Atome mit einem Male eine Fluth von Licht ergossen hat über die die Verbindungsverhältnisse betreffenden Thatsachen, welche bis dahin sich angehäuft hatten. Und von dieser Zeit an hat der Werth der tief sinnigen Theorie rasch zugenommen, sowie jedes fortschreitende Jahr neue, durch die Theorie erklärbare Thatsachen zu Tage förderte.

Gestatten Sie mir an dieser Stelle meines Vortrages einen Augenblick innezuhalten, um den Tribut der Hochachtung und Dankbarkeit dem Andenken des Mannes zu zollen, der jüngst aus unserer Mitte geschieden ist, und der auf der Höhe seiner reichen Thätigkeit ein Führer in den Entdeckungen neuer Thatsachen in dem schwierigsten Theile unserer Wissenschaft war. Liebig war in England hauptsächlich durch seine Schriften über Agriculturchemie bekannt, durch seine mit Recht populären chemischen Briefe und durch andere Werke, mittelst deren sein glänzender Geist und seine feurige Einbildungskraft Andere zu Denken und Wirken anregten. In der chemischen Welt war sein Ruf durch seine zahlreichen Entdeckungen organischer Verbindungen und durch die Einführung verbesserter Untersuchungsmethoden begründet. Allein ich glaube, der grösste Dienst, den sein Genius der Wissenschaft geleistet hat, war die Errichtung der chemischen Schule zu Giessen, des Prototyps jener zahlreichen chemischen Lehranstalten, für welche Deutschland heute mit vollem Rechte so berühmt ist. Ich denke, man kann ohne Ueberschätzung sagen, dass das Giessener Laboratorium, wie es vor etwa dreissig Jahren bestand, die wirksamste Organisation, die es je gegeben, für die Förderung der Chemie war.

Stellen Sie sich im Geiste eine kleine Gemeinde vor, in welcher jedes Glied durch des grossen Meisters Genie mit Enthusiasmus für Lernen und Forschen erfüllt war, und deren beste Kräfte auf einen einzigen Gegenstand, auf experimentelle Forschung, gerichtet waren. Die Lernenden waren zum grössten Theile Männer, die irgendwo das volle Curriculum von Universitätsstudien durchgemacht hatten, und die aus den verschiedensten Theilen der Welt durch den Ruf dieser Schule der Forschung angezogen worden waren.

Die meisten der wissenschaftlichen Führer der nächsten Generation waren Schüler Liebig's, und viele derselben haben ähnliche chemische Forschungsschulen gegründet.

Wir müssen aber nicht übersehen, dass Liebig's Genie und Enthusiasmus nicht vermocht hätten, solch bewundernswürdiges Werk zu Stande zu bringen, wären die Herrscher seines Grossherzogthums

nicht so aufgeklärt gewesen, um zu wissen, dass es ihre Pflicht war, ihn mit den zur erfolgreichen Ausführung des Werks nothwendigen materiellen Mitteln auszustatten.“

Der Redner nahm dann wieder die Bemerkungen über die Atomtheorie auf, zeigte, was aus ihr folgte, wie homologe Reihen, Typen, Radicale u. s. w. aus ihr hervorgingen, und wie diese ihrerseits auf die Muttertheorie zurückwirkten, wie unabhängige Forscher gewisse Untersuchungsrichtungen verfolgten, wie sie die beobachteten Phänomene, ohne jedwede Rücksichtnahme auf die atomistische Theorie, auf irgend eine, bloss auf die besondern Fälle passende Weise zu erklären suchten, und wie diese Erklärungen nicht nur nichts der Theorie entgegen enthielten, sondern geradezu als Erweiterungen derselben erschienen und ihr Anwendung auf zahlreiche, dem Gründer ganz unbekannt gewesene Erscheinungen verschafften. Der Vortrag hob hervor, wie die Idee der Valenz, die Vorstellung über die Anordnung der Atome in einer Verbindungsgruppe und die hieraus sich ergebende Erklärung der Isomerie naturgemässe Abkömmlinge der Dalton'schen Lehre seien, und fuhr dann fort:

„Noch eine andere Erweiterung unserer Kenntniss der Atome muss kurz hin erwähnt werden, der wohl bisher nur geringe Aufmerksamkeit gewidmet worden ist, die aber, wie ich glaube, in dem Studium der Kräfte, durch welche chemische Veränderungen eingeleitet werden, sich dienstbar erweisen dürfte.“

Die ursprüngliche Ansicht über die Constitution der Molecüle war eine statische, — Chemiker nahmen nur jenen inter-atomistischen Ortswechsel in Betracht, der ein Verschwinden der benutzten Molecüle und Erscheinen neuer Molecüle zur Folge hatte. Es wurde angenommen, dass in einer Salzlösung, so lange solche unzersetzt bliebe, die besüglichen Atome fest an einander gebunden wären, dass z. B. in einer Kochsalzlösung ein Natriumatom dauernd mit einem und demselben Chloratome verknüpft wäre. Fände nun durch Vermischen von zwei Lösungen verschiedener Verbindungen, wie etwa Kochsalz und Silbernitrat, eine Reaction statt, so würde dieser Austausch von Atomen zwischen den Molecülen der beiden Verbindungen durch die Wahlverwandtschaftskraft erklärt. Es wurde in der That vermuthet, dass die Eigenschaften der neuen Verbindungen existirten und Wirkungen hervorbrächten, bevor die Verbindungen selbst sich gebildet hätten.

Vor vielen Jahren hatte ich Gelegenheit, darauf aufmerksam zu machen, dass Molecüle, die chemisch in Ruhe zu sein scheinen, in Wirklichkeit auf einander reagiren, wenn unter geeigneten Umständen, in derselben Weise wie Molecüle, die in einem ersichtlichen Zustande von chemischer Veränderung sich befinden, dass z. B. in einer Kochsalzlösung die Natriumatome mit einander Chlor austauschten, von

den ursprünglichen nicht unterscheidbare neue Molecüle von Chlornatrium bildend, so dass die scheinbare atomistische Ruhe das Resultat des Austausches gleicher Atome zwischen benachbarten Molecülen ist. Solch ein Atomwechsel findet nicht bloss zwischen Molecülen von identischer Zusammensetzung statt, sondern auch zwischen verschiedenen Elementen enthaltenden, neben einander liegenden Molecülen. In einer Mischung von Chlornatrium und Jodkalium z. B. wechseln die Metallatome ihre Plätze, es entsteht Chlorkalium und Jodnatrium. Da aber diese neugebildeten Verbindungen demselben allgemeinen Gesetze des Atomwechsels unterliegen, so erzeugt ihre Reaction auf einander wieder die ursprünglichen Molecüle.

Die flüssige Mischung zweier Verbindungen enthält Molecüle von viererlei Art, welche als zwei Stoffe und zwei Producte bezeichnet werden dürften. Die Stoffe wirken auf einander ein und bilden die Producte, und diese ihrerseits reagiren auf einander und reproduciren die Stoffe.

Ist eines der Producte des Atomwechsels zwischen zwei Molecülen fest oder gasförmig, während das andere flüssig bleibt, so dass es sich fernerer Einwirkung entzieht und die ursprünglichen Stoffe nicht wiederhergestellt werden, so führt die fortgesetzte Reaction der Stoffe zu einer vollständigen gegenseitigen Zersetzung. Wenn immer zwei Stoffe so auf einander wirken, dass die entstandenen Producte nicht auf einander reagiren können, so findet complete Zersetzung zweier Salze statt, während eine bloss theilweise Zerlegung statthat, wo die Stoffe mit den Producten ein homogenes Gemenge bilden.

Wenn nun in irgend einem solchen homogenen Gemenge mehr Atomwechsel zwischen den Stoffmolecülen, als denen der Producte stattfindet, so vermehrt sich die Zahl der Productmolecüle, weil ihrer mehr gebildet, als zerlegt werden; wenn im Gegentheile die Producte mehr Atome austauschen, als die Stoffe, so nimmt die Zahl der Stoffmolecüle zu. Die Mischung behält eine constante Zusammensetzung, wenn es in der Zeiteinheit eben so viele zersetzende, als wiedererzeugende Atomwechsel giebt.

Gesetzt den Fall, wir würden in einer Mischung, deren Zusammensetzung constant bleibt, das Verhältniss der Anzahl der Stoffmolecüle zur Zahl der Productmolecüle durch einen speciellen Versuch bestimmen, und wir finden z. B. zweimal so viele Molecüle der erstern, als der letztern — was bedeutet dies wohl? Da je zwei Stoffpaare in der Zeiteinheit nur eben so viele Wechsel vornehmen, wie ein Productpaar, so bedeutet dies, dass jedes Stoffpaar nur halb so schnell Atome wechselt, wie ein Productpaar.

Eine Bestimmung der in einer solchen Mischung gegenwärtigen Bestandtheile liefert uns somit ein Mass der relativen Geschwindigkeiten der Bewegung jener Atome, und das Ergebniss der Messung

liesse sich folgenderweise ausdrücken: Die chemische Verbindungskraft steht in umgekehrtem Verhältnisse zur Anzahl der Atomwechsel.

Ich kann diesen Theil unseres Gegenstandes nicht verlassen, ohne der Thatsache zu erwähnen, dass in den letzten Jahren einige wenige Chemiker — von solchem Range, dass ihre Ansicht Aufmerksamkeit gebietet — die Meinung ausgesprochen haben, dass die Veränderungen in der chemischen Beschaffenheit eines Körpers auch ohne Zuhilfenahme der atomistischen Idee erklärt werden könnten.

Der Präsident hob hier hervor,

dass die Gegner der Atomtheorie keinerlei Deconsistenz nachzuweisen vermögen, weder in der Lehre selbst, noch in den Schlussfolgerungen, zu denen selbe führt;

dass diese Gegner noch nicht im Stande gewesen wären, die Thatsachen der Chemie durch die Annahme, dass der Stoff unendlich theilbar ist, zu erklären;

und, dass selbst die Verneiner der Atomtheorie ihre Analysen dieser Theorie gemäss berichtigten, dass sie, in der That unbewusst von derselben geleitet würden.

Professor Williamson fuhr dann fort: „Unsere Wissenschaft wächst durch das Gewinnen neuer Thatsachen, die einen verständlichen Platz unter unseren Ideen über die Ordnung der Natur finden; allein in dem Verhältnisse, in dem mehr und mehr Facta sich in ihrer natürlichen Ordnung vor uns ausbreiten, in dem Verhältnisse, in welchem unsere Ansicht von der Naturordnung klarer und weiter wird, sind wir im Stande, jene Ordnung vollständiger und genauer zu beobachten und zu beschreiben. Diese ausgebreiteteren und genaueren Ideen geben Veranlassung zu neuen Beobachtungen und führen zur Entdeckung von Wahrheiten, die in dem engeren und minder präcisen Systeme keinen Platz gefunden hätten. Man entziehe der Chemie die Ideen, wodurch die mannigfachen beobachteten Thatsachen erklärt und unter einander verbunden werden, und sie hört auf eine Wissenschaft zu sein und ist eben nichts weiter, als ein ungeordneter und untzloser Haufen von Materialien.“

Nach diesem Darlegen der die Arbeiten der heutigen Chemie leitenden Grundgedanken wandte sich Professor Williamson zur Betrachtung der Frage, was der Nutzen dieser Arbeiten, was ihr Einfluss auf den Menschen wäre; welche Geistesgewohnheiten sie erzeugten, welche Kräfte sie entwickelten; ob sie gute und edle Eigenschaften hervorriefen und Menschen geschickter und ängstlicher für das Wohl ihrer Mitmenschen machten, oder ob sie bloss eine müssige Unterhaltung ohne bleibenden Werth seien.

Ich brauche wohl kaum die Antworten auf diese Fragen hier zu geben, — wir haben sie schon aus dem Munde manches Meisters vernommen, wenngleich selten in solch reicher Weise, wie diesmal.

Die Schilderung der Fülle der geistigen Früchte, welche aus dem Studium der Chemie im Besonderen und der Experimentalwissenschaften im Allgemeinen entspringen, führte den Redner zum dritten Abschnitte des Vortrages: Was zur Förderung der Wissenschaften gethan werden sollte.

Wie sehr ich mich auch versucht fühle, diesen Theil der Rede mit seinen Einzelheiten wiederzugeben, so muss ich mich dessen doch enthalten, weil er weit über die Programmgrenze dieser Blätter hinausliegt. Drum nur in Kurzem dies: Williamson schlägt vor, dass die besseren Köpfe aus allen Primärschulen des Landes in secundäre Anstalten gebracht und hier für ein Jahr kostenfrei erhalten werden sollten, dass die hier sich Auszeichnenden für ein zweites Jahr Unterricht geniessen möchten, dass die am Ende des zweiten Jahres tauglich Gefundenen nach einem Institute ihrer eigenen Wahl geschickt werden sollten, dass sie hier einem wie vorher jährlichen Aussondern zu unterwerfen wären, und dass alle Jene, die erfolgreich durch einen Collegiatscurs passirten, Stipendien für ein oder mehrere Jahre erhalten sollten, unter der Bedingung, dass sie sich ausschliesslich mit experimenteller Forschung beschäftigen müssten.

Williamson mochte fühlen, wie unendlich weit der Sprung sei, den er dem britischen Leuen zumuthet, wenn er die Realisation eines Planes, der das Spenden von ungeheuren Geldmitteln voraussetzt, von den regierenden Kreisen und der besitzenden Klasse erwartet, und er appellirte daher an die besseren Gefühle, — wie das edelste Vorrecht, das sich an den Besitz irdischer Güter knüpfte, das wäre, dass wir unseren Mitmenschen Gutes erweisen könnten. Er hoffte, es werde eine Zeit kommen, wo das Haupt-item im Budget des Finanzministers die Bewilligung für die Erziehung der Nation sein wird, und er schloss die denkwürdige Rede mit den folgenden schönen Worten:

„When in some later age our nation shall have passed away, when a more true civilization has grown up, and has formed new centres for its throbbing life; when there are but broken arches to tell of our bridges and crumbling ruins to mark the sites of our great cathedrals; then will the greatest and noblest of England's works stand more perfect and beautiful than ever; then will some man survey the results of Old England's labours in the discovery of imperishable truths and laws of nature and see that her energy and wealth were accompanied by some nobler attributes; that while Englishmen were strong and ambitious enough to grasp power, they were true enough to use it for its only worthy purpose, that of doing good to others.“

337. H. Schiff, aus Florenz, den 30. September 1873.

Lässt man nach Cannizzaro und Sestini (Gazz. chim. III, 241) den beim Eintragen von Santonin $C_{15}H_{18}O_3$ in heiss gesättigtes Barytwasser entstehenden Santonin-Baryt 12 Stunden mit der Flüssigkeit am Rückflusskühler kochen, so löst er sich, und die Flüssigkeit enthält nun das Barytsalz der Santonsäure $C_{15}H_{20}O_4$. Letztere wird aus der mit Salzsäure übersättigten Flüssigkeit durch Aether ausgezogen. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt bildet sie farblose orthorhombische Krystalle, welche sich auch im Sonnenlicht nicht gelb färben. Sie löst sich wenig in kaltem, viel in kochendem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, aber wenig in Schwefelkohlenstoff. Schmilzt bei $161-163^\circ$ (das Santonin bei 170°) und zersetzt sich bei längerer Schmelzung. Gibt mit alkoholischem Kali nicht die violettrothe Reaction des Santonins, hat saure Reaction und zersetzt die Carbonate. Das Natriumsalz $C_{15}H_{19}NaO_4$ und Bariumsals $(C_{15}H_{19}O_4)_2Ba$ sind sehr löslich, auch in Alkohol, und krystallisiren schwierig; das Silbersalz $C_{15}H_{19}AgO_4$ ist ein weisser, etwas löslicher Niederschlag. Diese Salze charakterisiren die neue Säure als einbasisch. Wird Santonin-Soda allmählig auf 200° erhitzt, so entsteht eine braune Masse, welche neben anderen Produkten Natriumsantonat enthält.

Unterwirft man Santonin in der Wärme mehrere Tage lang der Einwirkung von 3 pCt. Natriumamalgam und zersetzt dann das erkaltete Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure, so entsteht ein weisser amorpher Niederschlag (Hydrosantonin?), welcher nicht in Wasser, wohl aber in Weingeist und Aether löslich ist und sich daraus als gelbes Harz ausscheidet. Dieses ist bei $107-109^\circ$ völlig flüssig und fängt bereits bei 120° an sich zu zersetzen. Alkalische Basen geben keine krystallinischen Derivate. Brom wirkt selbst in der Kälte sehr heftig auf die abgekühlte Lösung in Eisessig ein und gibt nur amorphe Zersetzungsprodukte.

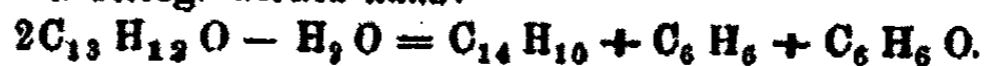
Setzt man Brom zu einer Lösung von Santonin in Eisessig, so erfolgt sehr schwache Erwärmung, und nach 2—3 Stunden scheiden sich rothe Nadeln ab, welche ein Additionsprodukt $C_{15}H_{18}O_3Br_2$ zu sein scheinen.

Wird Santonsäure, in Eisessig gelöst, mit Brom behandelt, so erfolgt Entfärbung, und Wasser oder Aether scheiden dann ein noch nicht näher untersuchtes ungefärbtes Derivat ab.

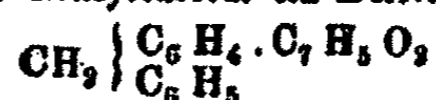
Bis jetzt konnte die Santonsäure nicht wieder in Santonin umgewandelt werden.

Wird Benzylphenol mit Phosphorsäureanhydrid destillirt, so entsteht nach Paternò und Fileti (Gazz. chim. III, 251) ein braunes

Oel, welches durch Fractionirung u. s. w. in Benzol, Phenol und Anthracen zerlegt werden kann:



Benzylphenol gibt mit Benzylchlorür ein Derivat



welches aus Alkohol oder Benzol in dünnen triklinischen Blättchen krystallisirt und bei 86° schmilzt. — Ueberschüssiges Brom erzeugt, mit Benzylphenol in CS₂ gelöst, ein bei 175° schmelzendes Bromderivat (wahrscheinlich Dibrom-), welches sich in CS₂ und in Chloroform; nicht in Alkohol oder Aether löst und nur als gelbes amorphes Pulver erhalten wurde.

Als beste Methode zur Darstellung von Monochloracetal lässt man nach Paterno und Mazzara (l. c. p. 254) den bei 130—150° siedenden Antheil des rohen Bichloräthers mit dem doppelten Volum absoluten Alkohols 7—8 Stunden am Rückflusskühler kochen und fractionirt dann das durch Wasser abgeschiedene Oel. Reines Chloracetal ist von angenehmem Geruch, süßlichem und brennendem Geschmack, siedet corr. bei 156°.8 und wiegt 1.0418 bei 0°, 0.9315 bei 100°, zersetzt sich beim Kochen mit Zinkpulver vollständig unter Bildung von Chloräthyl und Alkohol. — Aus Bichloräther durch verdünntes alkoholisches Kali ein Molekül Salzsäure abzuscheiden, gelang nicht.

G. Dal Sie (l. c. 257) hat viele Weine aus der Gegend von Verona auf Wasser-, Alkohol- und Aschengehalt untersucht. Sie enthalten meist zwischen 10 und 13 Volumpr. Alkohol.

Campani und Giannetti (l. c. 301) untersuchten Lignite aus der Gegend von Siena.

Untersuchungen von Lieben und Paternò über trockene Destillation des Calciumformiats, Grillone über rohe Gährungsbutter-säure und Schiff's ausführlichere Mittheilungen über die Untersuchungen über Gerbsäure und über Paraconin sind bereits in die Annalen übergegangen, sowie ich auch jetzt etwas ausführlicher mitgetheilte Beobachtungen (l. c. 398, 401) von Guareschi über Einwirkung von Amidon auf Phenole und von Chloroform auf Kaliumphenat bereits in früheren Correspondenzen erwähnt habe.

Costa Sava (l. c. 409) hat ein Schwefelwasser analysirt, welches bei den Hafenbauten in Messina zu Tage trat.

Im Florentiner Laboratorium hat G. Papasogli (l. c. 395) sich mit Einwirkung von Aldehyden auf Naphtylamin beschäftigt und Verbindungen dargestellt, ähnlich denjenigen, welche Ihr Correspondent früher mit anderen organischen Basen erhalten hatte. Naphtylaminbisulfid krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättern, welche an der Luft alle SO₂ verlieren. Versetzt man eine warme Lösung desselben

mit Benzaldehyd, so erhält man beim Erkalten eine Krystallisation von $C_{10}H_9N$, SH_2O_3 , C_7H_6O , bei mittlerer Temperatur nicht veränderlich, aber bei höherer alle SO_2 verlierend und sich in eine gelbe Verbindung $N \begin{cases} C_7H_6'' \\ C_{10}H_9 \end{cases}$ verwandelnd. Letztere hat keine basischen Eigenschaften. Aehnlich verhalten sich andere aromatische Aldehyde. Die Verbindungen des Bisulfit mit fetten Aldehyden sind sehr veränderlich und konnten nicht rein erhalten werden. Sie zersetzen sich in ähnlicher Weise und Oenanthaldehyd liefert z. B. $N \begin{cases} C_7H_6'' \\ C_{10}H_9 \end{cases}$. — Aceton wirkt auf das Bisulfit nicht ein. — Die Bisulfite der natürlichen Alkaloide geben keine Aldehydderivate.

Nach einer Privatmittheilung von Paternò und Oglialoro haben dieselben aus Orthonitrobenzoesäure bei Behandlung mit Cyankalium, nach der Methode von Richter, Terephtalsäure erhalten. Sie beabsichtigen Para- und Meta-Nitrobenzoesäure in gleicher Richtung zu untersuchen.

E. Bechi (Florenz) hat eine während der Jahre 1870, 71 und 72 fortgesetzte Reihe von Untersuchungen (*Saggi di esperienze agrarie*) über die Regenmenge und den Ammoniak- und Salpetersäure-Gehalt derselben in Florenz und auf der Forestelstation Vallombrosa (einer Vorhöhe des toskanischen Apennins, 957 Meter üb. M.) veröffentlicht. Er hat ferner einige Bestimmungen der Mengen beider Substanzen in der Luft beider Stationen mitgetheilt und auch die Zusammensetzung der Luft 35 Centimeter unterhalb des Bodens untersucht. Bezüglich der ersteren Untersuchungen citire ich folgende Totalmengen für je ein Hektar Oberfläche:

		Florenz.			Vallombrosa.
		1870.	1871.	1872.	1872.
Regenmenge	Cubik-Meter	9284	10789	12909	20278
Ammoniak	Gramm	13236	10572	12917	10433
Salpetersäure		15728	9153	13057	11726

100 Liter Regenwasser, welche im November 1870 in einem Garten des weniger dicht bewohnten Theils von Florenz gesammelt worden, liessen beim Verdampfen 4.123 Gramm Rückstand, worin die Hälfte organische Substanzen und Ammoniaksalze, ein Viertel Gyps und Kochsalz. Man ersieht hieraus, dass man in Laboratorien, falls es sich nicht um analytische Zwecke handelt, recht wohl das filtrirte und aufgekochte Regenwasser zur Darstellung von Präparaten anwenden kann, namentlich, wenn man das Wasser auffängt, nachdem es einige Zeit geregnet hat.

Von dem in einer früheren Correspondenz (dieser Jahrg. S. 143) erwähnten Condensationsprodukt des Glyoxals habe ich jetzt das Acetylderivat $C_{12}H_{15}(C_2H_5O)O_{13}$ und das Benzoylderivat

$C_{12}H_{18}(C_7H_5O)_3O_{12}$ dargestellt und somit dargethan, dass jene Verbindung die Function eines einsäurigen Alkohols besitzt.

Als Bestätigung einer Angabe von Tommasi und David (diese Berichte 1873, S. 1134) über Trinitrophenylacetat kann ich mittheilen, dass ich vor einiger Zeit bei Versuchen mit Pikrinsäure, bei welchen ich letztere in einem Gemenge von Eisessig und Acetanhydrid gelöst anwandte, jenes Acetat in 5—6 Millimeter langen, schwach gelb gefärbten Nadeln beobachtet habe. Dieselben werden durch Wasser leicht zersetzt und konnten auch aus kochendem Alkohol nicht ohne theilweise Zersetzung umkrystallisirt werden.

Von den *Lezioni di chimica organica* von P. Piazza (Bologna) ist soeben eine ziemlich umfangreiche dritte Lieferung erschienen, welche aromatische Verbindungen und Ammoniakbasen behandelt.

338. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

1436. T. Maynard, Dawley, Engl. „Ziegel-Fabrikation.“

Datirt 11. Mai 1872.

Dem Verfahren zufolge werden Ziegeln geringerer Sorte (unvollkommen gebrannte und dergl.) durch Bestreuen mit Kohlenstaub und nachheriges wiederholtes Brennen in gute, harte Waare verwandelt.

1437. J. V. P. Lagrange, Paris. „Behandlung von Zuckersäften.“

Datirt 11. Mai 1872.

Rübensäfte oder Syrup werden mit Baryhydrat, um die an Kalk und Alkalien gebundene Schwefelsäure niederzulassen, und darauf mit Triammonphosphat ($(NH_4)_3PO_4$), um freigesetzten Kalk fortzuschaffen, behandelt. Die in beiden Fällen erzeugten flockigen Niederschläge wirken als mechanische Reiniger, sodass die Anwendung von Knochenkohle, Blut und dergl. überflüssig wird.

Es muss Sorge getragen werden, dass das Ammonsalz ganz rein sei, insbesondere, dass es kein Sulfat enthalte.

1442. W. Gossage, Widnes, Engl. „Darstellung alkalischer Bi- und Sesquicarbonate.“

Datirt 11. Mai 1872.

Eine aus 1 Gewichtstheil Soda in 8 Wasser bestehende Lösung wird in einem verschlossenen, mit Ventil versehenem Gefässe mit Kohlensäure — erhalten durch Verbrennen von Steinkohle — unter Druck behandelt. Die Flüssigkeitsmasse, die nun Sesqui- und Bicarbonate enthält, wird in Retorten übertragen und hier, behufs Austreibens der im ersten Prozesse aufgenommenen Kohlensäure, erhitzt. Die zurückbleibende Lösung von Monocarbonat wird wieder mit Kohlensäure behandelt etc.

Mittels dieser Methode wird eine ziemlich reine Kohlensäure aus Steinkohle gewonnen.

1443. G. Davey, London. „Künstliches Elfenbein.“

Datirt 11. Mai 1872.

Man reducirt Leinen- oder Baumwollfadern zu Fasern, bringt sie in etwas Salpeter- oder Schwefelsäure enthaltendes Wasser, rührt einige Minuten lang um

und presst die Masse in einer hydraulischen Presse aus. Das so zu einem festen, harten Kuchen verwandelte Material wird in kleine Stücke gebrochen, sorgfältig in fließendem Wasser ausgewaschen und getrocknet. Dieses Material, vom Patentinhaber Xylodin genannt wird in einer Retorte (die mit einer Vorlage verbunden ist) mit einem Gemisch von Holzgeist und Benzol — $\frac{3}{4}$ Pfund Holzgeist und $\frac{1}{4}$ Benzol auf je 1 Pfund Xylodin — unter stetem Umrühren erhitzt. Das Erhitzen wird eingestellt, wenn die flüchtigen Bestandtheile in die Vorlage überdestillirt sind; der Rückstand in der Retorte wird dann durch am untern Ende mit einem Drahtnetz versehene, cylindrische Röhren gepresst. Die so erhaltene plastische Masse wird schliesslich zwischen Walzen zu Platten, Klumpen etc. gepresst und ist so zu weiterer Verarbeitung auf der Drehbank oder mit dem Meissel bereit.

Mit geringer Modification kann dieses Verfahren zur Darstellung anderer zu ornamentalen Zwecken brauchbarer Materialien, wie Horn, Schildpatt, Malachit etc. benutzt werden. Man hat eben nur das zerkleinerte Xylodin, bevor es mit Holzgeist und Benzol erhitzt wird, mit entsprechenden Farbstoffen, Firnissen und behufs grösserer Elasticität) Oel zu vermengen.

1454. T. Sheehan, Dunkirk, Staat New-York, V. St.

„Stählen von Eisen.“

Datirt 18. Mai 1872.

Die oberflächlich zu verstählenden Artikel werden in eine aus
 8 Buschel feingepulverter Holzkohle,
 5 Pfund Braunstein,
 5 - Fichtenharz
 bestehende Mischung, die mit einer Lösung von
 45 Pfund Kochsalz
 und 12 - Soda
 in 14 Gallonen Wasser

umgerührt worden ist, eingebettet. Das Ganze kommt auf die folgende Weise in einen schmiedeisernen Kasten: der Boden des Kastens wird $1\frac{1}{2}$ Zoll hoch mit erbsengrossen Stückchen von Kalkstein belegt; auf diese Schichte placirt man eine etwa $\frac{1}{8}$ Zoll dicke, durchlöchernte Eisenplatte; auf diese Platte wird eine 2 Zoll dicke Schicht der oben beschriebenen Mischung ausgebreitet, auf diese die zu verstählenden Artikel gelegt und dieses abwechselnde Schichten von Kohlenmischung und Eisen bis zum Anfüllen des Kastens wiederholt. Ein in der Mitte durchlöcherter Deckel wird mit Feuerthon auf den Kasten angekittet und dieser hierauf mehrere Stunden lang grösserer Hitze ausgesetzt. Das Erhitzen dauert gewöhnlich 5 bis 10 Stunden, je nachdem man die hervorzurufende Stahlschicht mehr oder weniger dick haben will. Nach beendigtem Erhitzen nimmt man die Gegenstände in noch heissem Zustande aus dem Kasten, bürstet die Kohle weg und löscht in kaltem Wasser ab. Die Gegenstände erscheinen nunmehr mit einer je nach der Dauer des Erhitzens $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{4}$ Zoll dicken Stahlkruste überzogen. Die zum Verstählen dienende Mischung wird auf eiserne Platten ausgeleert, erkalten gelassen, mit einer Lösung von 45 Pfund Kochsalz und 12 Pfund Soda in 20 Gallonen Wasser (nicht 14, wie das erstemal) befeuchtet und ist nun für eine neue Operation geeignet. Diese erneuerte Verwendung kann unzähligemal vorgenommen werden, — die Mischung soll sich mit jeder wiederholten Benutzung besser und wirksamer zeigen.

Der Kalkstein für den Boden des Kastens muss in jeder Operation erneuert werden.

1455. D. Johnson, Wrexham, Engl. „Waschen von Getreide.“

Datirt 18. Mai 1872.

Zweck des Verfahrens ist, Getreide von dem durch langes Lagern in schlecht ventilirten Magazinen oder in Schiffräumen erlangten schimmeligen Geruch zu befreien, und es besteht in sechs bis sieben Waschungen in reinem Wasser, alkalisch gemachtem Wasser, wieder blosssem Wasser, Bleichkalk enthaltender Lösung, reinem Wasser, mit Salzsäure angesäuertem Wasser und schliesslich wieder in reinem Wasser.

Das Trocknen wird zuerst in Centrifugalmaschinen vorgenommen und später in geheizten Kammern vollendet. In diese letzteren mag gleichzeitig, behufs Bleichens, Schweflige Säuregas geleitet werden, in welchem Falle man das Getreide schliesslich einem starken Luftstrom aussetzen muss.

1456. W. Clark, London. (Für P. Andouin, Paris.) „Gewinnung von Anthracen.“

Datirt 18. Mai 1872.

Die Destillation des Theers wird, sobald die leichtern Oele abgegangen sind, unter lebhaftem Umrühren fortgesetzt. Das Umrühren mag entweder durch blos mechanische Mittel oder durch Einleiten von Luft, Kohlenäure, Leuchtgas u. s. w. in die Masse bewerkstelligt werden. Man gewinnt auf diese Weise eine 10—15 pCt. grössere Menge von Anthracen als bei dem allgemein üblichen Verfahren und behält überdies den Rückstand in der Retorte als brauchbares Pech und nicht als verkohlte Masse.

1458. W. B. Lake, London. (Für E. Denmore, New-York.) „Farben-Träger.“

Datirt 14. Mai 1872.

Ein guter Farbenträger, d. h. ein Material zum Anmachen von Anstrichfarben, soll folgende Composition sein:

40 Gallonen Petroleum,
6 „ Leinsamöhl,
20 Pfunde Talg oder Speck,
100—120 „ gereinigtes Harz.

1466. E. G. Brewer, London. (Für F. G. Bazault und I. J. Roche, Paris.) „Darstellung von Schmiedeeisen und Stahl.“

Datirt 14. Mai 1872.

Natürliches oder künstliches Eisenoxyd wird mit zerkleinertem Gusseisen innig gemengt in eisernen Tiegeln bis auf Rothgluth erhitzt. Es verbrennt hier der Kohlenstoff des Gusseisens auf Kosten des Eisenoxyd-Sauerstoffs, und die Qualität des Stahles (oder Schmiedeeisens) kann durch Aenderung der Mischverhältnisse zwischen Gusseisen und Eisenoxyd geregelt werden. Wenn die Operation, die man in Cementiröfen vornimmt, zu Ende ist (was man an dem Erlöschen der Kohlenoxydflamme an der Mündung des Tiegels erkennt), so bringt man die Stahlmasse behufs Schmelzens in Flammenöfen.

1476. R. C. Menzies, Valleyfield, Schottl., und A. E. Davies, Worcester, Engl. „Papierbrei aus Holzfaser.“

Datirt 16. Mai 1872.

Das zu verarbeitende Holz wird durch irgend ein mechanisches Verfahren zerkleinert, in ans Ziegeln, oder auch Holz, cisternenartig construirten Behältnissen (die den „Coak-Thürmen“ der Alkalifabriken ähnlich sehen) aufgespeichert, mit Wasser wohl befeuchtet, dann einem Strome von Chlorgas ausgesetzt. Das in einem Thurme nicht zurückgehaltene Gas wird in einen zweiten, dritten, u. s. f. geleitet. Das Chloriren dauert so lange, als noch Gas absorbiert wird. Wenn der Inhalt eines Thurmes genügend lange dem Chlor ausgesetzt gewesen ist, sperrt man die Gasleitung ab, wäscht die Holzspäne mit Wasser aus und kocht sie darauf in geschlossenen Cylindern mit einer schwachen alkalischen Lösung — 140 bis 200 Pfund Aetznatron auf die Tonne Holz — für etwa eine Stunde. Dieser Behandlung folgt Bleichen in der üblichen Weise.

Die Salzsäure abführenden Waschwässer werden zur Chlordarstellung verwendet. Das Chlor braucht nämlich nicht concentrirt zu sein, es wirkt recht gut in dem

verdünnten Zustande, in welchem es sich in der Fabrikation nach Deacon's Methode oder nach Weldon's Magnesiaprocess¹⁾ ergibt.

1477. A. Fryer, Manchester. „Behandlung von Zuckersyrup.“
Datirt 15. Mai 1872.

Die Specification enthält nichts chemisch Neues, — sie handelt bloss von Einrichtung der Gefässe, in welcher Beziehung einige Abänderungen der üblichen vorgeschlagen werden.

339. A. Kuhlberg, aus St. Petersburg am 3./15. Mai und am 13./25. Sept. 1873.

Herr N. Zinin hat beobachtet, dass das Benzoin nicht ohne Zersetzung siedet, beim Schmelzen gelb wird und nach Benzoylwasserstoff riecht. Der Vortragende unterwarf 30 Grmm. einer dreifachen Destillation und erhielt ein Gemisch, das hauptsächlich aus Benzoylwasserstoff, Benzyl, Desoxybenzoin und Wasser bestand. Dieselben Zersetzungsprodukte und in gleicher Menge werden erhalten, wenn der Dampf des Benzoin's mässig glühende Röhren durchstreicht.

Herr Th. Purgold berichtet über eine schon früher von ihm ausgeführte Untersuchung, betreffend die Einwirkung von Chloräthyl auf Schwefelsäure und die dabei entstehenden Produkte. Diese Arbeit ist bereits vom Verfasser in diesen Berichten (Heft 8, 502) mitgetheilt.

Herr N. Flawitzky macht Mittheilungen über die Beziehungen, die stattfinden zwischen der specifischen Wärme der Gase bei constantem Volume und Drucke, ihrem Molekulargewichte, der Anzahl der Atome im Molekül und der äussern Arbeit, die beim Erhitzen einer Gewichtseinheit der Gase um 1° geleistet wird. Diese Beziehungen werden aus dem Avogadro'schen Gesetze der specifischen Wärme entwickelt.

Herr N. Borodulin fand, dass bei der Einwirkung von Kaliummanganat auf Invertzucker als Hauptreactionsprodukt Ameisensäure auftritt, in zweiter Reihe beobachtete er Kohlensäure, Oxalsäure und eine geringe Menge brenzlicher Produkte.

Ferner macht Herr N. Borodulin Mittheilungen über die Art der Bestimmung mineralischer Bestandtheile im Saft der Runkelrüben. Der Saft wird eingedampft, verkohlt und unter Zusatz von Schwefelsäure verbrannt. Die erhaltene Asche (R_2SO_4) wird in einer dem ursprünglichen Volume des Saftes gleichen Menge Wasser gelöst und durch Bestimmung des specifischen Gewichtes dieser Lösung die Menge der vorhandenen Asche ermittelt. Herr Borodulin findet, dass der auf diese Weise bestimmte procentische Gehalt an Asche, berechnet auf die Oxyde R_2O , sich in ziemlich regelmässiger Abhängigkeit von dem Zuckergehalt der Rüben befindet. Diese Abhängigkeit wird durch eine einfache empirische Formel ausgedrückt.

¹⁾ Diese Berichte V, S. 886.

Herr N. Menschutkin theilt mit, dass Herr V. Richter beim Schmelzen der Benzoesäure mit arsenicaurem Natron sowohl Iso-, als auch Terephthalsäure erhalten habe. Auf Grund dieser und anderer in neuerer Zeit entdeckten Reactionen unterwirft Verfasser die Classification V. Meyer's einer Kritik. Diese Untersuchungen sind unterdessen schon ausführlicher in diesem Berichte (Heft 13, S. 876) abgedruckt worden.¹⁾

Herr N. Menschutkin berichtet im Namen von C. Kern über die Einwirkung von Chloroform auf Jodoform und über die Darstellung des metallischen Kaliums aus Schwefelkalium und Eisendrehspänen. Diese Methode soll ein reineres Kallium geben, als die bisher übliche.

Herr N. Menschutkin verliest eine Abhandlung des Dr. Radenowitsch über die Bildung des Wasserstoffdioxyds bei der langsamen Oxydation des Terpentinöls und anderer ätherischer Oele: Der Verfasser mischte Terpentinöl mit Wasser und setzte dieses Gemisch dem Sonnenlichte aus, indem er von Zeit zu Zeit die beiden Schichten durcheinander mischte. Nach dreitägigem Stehen prüfte er das Wasser und konnte stets geringe Mengen von H_2O_2 nachweisen.

Auch andere Sorten Terpentinöl und Bittermandelöl gaben die H_2O_2 -Reaction.

Sitzung vom 13./25. September 1873.

Herr E. Schöne hat eine ausführliche Abhandlung über die gegenseitige Einwirkung des Ozons und Wassers eingesandt, aus der ich Folgendes entnehme. Mit der Frage, ob Ozon in Wasser löslich ist, haben sich in neuerer Zeit viele Forscher beschäftigt. Carius und Williamson bestätigen die Löslichkeit des Ozons in Wasser, während Rammelsberg Ozon nach verschiedenen Methoden bereitete, dasselbe durch Wasser leitete und dennoch in so behandeltem Wasser kein Ozon nachweisen konnte. Verfasser experimentirte mit Ozon das durch sogenannte stille Entladung aus trockenem reinem O erhalten wurde. Verfasser nimmt an, dass in den Fällen, wo man nach dem Durchleiten von Ozon durch Wasser dasselbe nicht nachweisen konnte, der Grund der war, dass das Wasser eine geringe Menge von N enthielt, da letzteres Gas durch Ozon in Salpetersäure verwandelt wird. Verf. erhielt den reinen C mittelst Electrolyse einer grossen mit Schwefelsäure versetzten Menge reinen Wassers. Um das Wasser vollständig von Luft zu befreien, entwickelte er zuerst ungefähr 20 Liter O, der den ganzen Apparat von Luft befreite und auch das zur Absorption dienende Wasser durchstrich; dann erhitzte er das Wasser und unterwarf es während des Erkaltens der Electrolyse. Auf diese

¹⁾ vgl. auch V. Meyer's bezüglich Aeusserungen in diesem Hefte.
W.

Weise erhielt er N-freien Sauerstoff. Die Menge des Ozons sowohl im Gase, als auch im Wasser wurde mittelst einer neutralen Lösung von Jodkalium und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bestimmt. Der Verfasser erhält aus einer Reihe sorgfältig ausgeführter Versuche folgende Schlüsse. Das Ozon wird beim Durchleiten durch Wasser theilweise zerstört. Leitet man ozonisirte Luft durch Wasser, so vermindert sich die Menge des Ozons um $\frac{1}{2}$, bei längerem Durchleiten verschwindet noch mehr. Ozon wird sowohl von kaltem, als auch von Wasser von Zimmertemperatur absorbirt. Die Verminderung des Ozons beim Durchleiten durch Wasser muss man der zersetzenden Wirkung des Wassers zuschreiben. Ozon oxydirt das Wasser nicht zu Wasserstoffdioxyd. Beim Stehen ozonisirten Sauerstoffs in Berührung mit Wasser findet ein langsamer Uebergang in gewöhnlichen Sauerstoff statt, wobei zu gleicher Zeit eine Vermehrung des Volums bemerkbar ist.

Herr N. Menschutkin theilt die Untersuchungen des Herrn Barsilowsky mit. Herr Barsilowsky hat sich mit der Oxydation des festen Toluidins durch Kaliummanganat beschäftigt. Gereinigtes Paratoluidin wurde mit einer zur Lösung desselben unzureichenden Menge verdünnter Salzsäure übergossen und dann mit einer Lösung von Kaliummanganat behandelt. Man erhält eine feste Masse, die mit Aether extrahirt wurde. Der verdampfte Aether hinterlässt eine schwarze Masse, aus der mittelst Petroleumäthers bei 144° schmelzende röthliche Nadeln erhalten werden konnten. Dieser Schmelzpunkt stimmt mit demjenigen des Azotoluols von Petrino überein, der dasselbe aus dem festen Nitrotoluol erhielt. Der 2. und 3. Aetherauszug des Rohproduktes gab rothe Krystalle, die sich durch ihre Schwerlöslichkeit in Petroleumäther von der eben beschriebenen Verbindung unterscheiden. Sie haben die Zusammensetzung $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$ und schmelzen bei $244\text{--}245^\circ$. Eine conc. Lösung von Aetzkali verändert sie nicht beim Kochen. Bei Einwirkung von Aetzkali und Zinkstaub auf die alkoholische Lösung derselben findet Entfärbung der Flüssigkeit statt, deren Farbe aber alsbald an der Luft wieder hervortritt. Conc. H^2SO^4 löst diese Verbindung mit intensiv blauer Farbe. Mit HCl vereinigt sie sich. Der Verfasser will dieselbe Reaction auf die Isomeren des Paratoluidins anwenden.

Herr N. Menschutkin theilt ferner einige Notizen des Herrn P. Alexejew mit. Claus berichtet über einen neuen Fall der Bildung von Azobenzol (diese Ber. 1872. 364) bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemisch von Nitrobenzol und Anilin. Herr Alexejew meint, dass, so lange diese Reaction nicht durch quantitative Belege gestützt ist, man an derselben noch zweifeln und annehmen könne, dass an der Bildung des Azobenzols nur das Nitrobenzol Theil nimmt. — Bei der Einwirkung des Natriumamalgams auf Nitrostyrol (Schmelzpunkt $56\text{--}57^\circ$) erhielt Verfasser eine hellrothe Flüs-

sigkeit und einen mehligem Niederschlag. Die rothe Flüssigkeit enthält aller Wahrscheinlichkeit nach Azostyrol. Die alkoholische Lösung des Nitrostyrols giebt beim Erhitzen mit Zinkstaub und Aetznatron anfangs eine rothe Lösung, die sich bei weiterem Erhitzen entfärbt. Aus Mangel an Material konnte der Verfasser die Untersuchung dieser Substanz nicht weiterführen.

Herr A. Kurbatow theilt seine Untersuchungen des Calmusöls mit. Das aus der Wurzel von *Acorus Calamus* erhaltene Oel unterwarf der Verfasser der fractionirten Destillation. Während der Destillation steigt der Siedepunkt von 140° bis zu 280° . Das bis 170° übergehende Oel wurde sorgfältig fractionirt und gab eine ansehnliche Menge Produkt bei 158 – 159 siedend. Die Zusammensetzung dieses Kohlenwasserstoffs entspricht der Formel $C_{10}H_{16}$; er besitzt einen terpenartigen Geruch, ist wasserklar, löst sich in Alkohol und Aether und hat bei 0° das specif. Gewicht = 0.8793 . Mit trockner HCl-Säure verbindet er sich zu einer krystallinischen Masse, die ungefähr bei 65° schmilzt. — Der bei 240 – 270° übergehende Antheil gab bei sorgfältiger Fractionirung eine bei 250 – 255° siedende bläulich gefärbte Flüssigkeit. Die Färbung verschwindet beim Kochen des Oeles mit metallischem Natrium, und der Kohlenwasserstoff siedet dann bei 255 – 258° . Die Zusammensetzung desselben ist $C_{10}H_{16}$, er löst sich schwer in Alkohol, leicht in Aether und verbindet sich nicht mit trockener Chlorwasserstoffsäure.

Herr W. Markownikoff hat eine grössere Abhandlung über die Oxydationsprodukte des Dichlorhydrins eingesandt, aus der ich Folgendes entnehme. Wenn das gewöhnliche Dichlorhydrin aus einem Gemische zweier isomerer Verbindungen besteht, so musste das Studium der Oxydationsprodukte der bei verschiedener Temperatur siedenden Dichlorhydrine darüber Aufschluss geben. Der Verfasser oxydirte zuerst das aus Epichlorhydrin durch HCl dargestellte Dichlorhydrin. Das bei 172 – 174° siedende Dichlorhydrin wird mit einer Chromsäurelösung oxydirt, es findet sofort energische Reaction statt. Das stechend riechende Oxydationsprodukt ging beim Destilliren grösstentheils bei der Temperatur des Dichlorhydrins über. Beim Erkalten setzten die höheren und niederen Antheile Krystalle ab, die einen stechenden Geruch besitzen und sich mit Natriumbisulfit verbinden. Der unverbundene Theil des Oeles war unverändertes Dichlorhydrin und gab bei der Oxydation eine Menge Krystalle. Die Analyse gab Zahlen, die dem Dichloraceton entsprechen. Das Dichloraceton krystallisirt in rhombischen Tafeln, die bei 43° schmelzen. Die Verbindung $C_3H_4Cl_2O \cdot SO_3NaH + 3H_2O$ ist in Wasser löslich und krystallisirt in langen 4seitigen Prismen. Das eben beschriebene Dichloraceton ist isomer mit dem durch directes Chloriren des Acetons erhaltenen, da letzteres eine Flüssigkeit ist, die bei 120 – 121°

siedet. In diesem müssen beide Chloratome in einem Methyl enthalten sein: $\text{CH}_3\text{---CO---CHCl}_2$. — Ferner beschreibt Verfasser das reine Dichlorhydrin, das eine ölarartige Flüssigkeit ist, die bei $19^\circ = 1.383$ spec. Gew. hat, und von der 1 Vol. sich bei 19° in 9 Vol. Wasser löst. Sie siedet bei $171\text{---}171.5^\circ$. — Verfasser untersuchte das rohe gewöhnliche Dichlorhydrin und erhielt anfangs 2 Produkte bei 170 bis 180° und bei $180\text{---}190^\circ$ siedend. Durch sehr häufig wiederholtes Fractioniren konnte kein constanter Siedepunkt erhalten werden. Aus den niedriger siedenden Antheilen konnte Verfasser einen bei 170 bis 173° ziemlich constant siedenden Theil abscheiden. Von den Zwischenportionen wurden Chlorbestimmungen gemacht und dadurch gefunden, dass die Siedepunktsschwankungen nur von einer Beimengung von Acetodichlorhydrin herrühren. Dass in dem rohen Dichlorhydrin nicht die isomere Verbindung $\text{CHCl}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{.HO}$ vorhanden ist, dafür spricht auch noch der Umstand, dass bei der Oxydation von Dichlorhydrin von verschiedenen Siedepunkten ($172\text{---}185$) der Verfasser nur das krystallinische Dichloraceton erhielt. Müller und Hübner haben nach des Verfassers Meinung wahrscheinlich ein unreines Produkt unter Händen gehabt.

Herr Lagermark macht Mittheilungen über isomere Jodbromäthylene $\text{C}_2\text{H}_4\text{BrJ}$. Reboul (Compt. rend. 70. 853) fand, dass bei Einwirkung von H J auf $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ 2 Produkte entstehen, je nach den Bedingungen des Versuches. Die eine Verbindung siedet bei 142° , die isomere bei 162° . Gleichzeitig mit Herrn Reboul hat Verfasser sich mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt und dabei noch eine dritte isomere Verbindung gefunden. Die vom Verfasser erhaltene Verbindung ist das eigentliche J-B-Aethylen. Er erhält es beim Hindurchleiten von Aethylen durch ein Gemisch von Brom und Jod nach äquivalenten Verhältnissen. Er erhielt eine farblose, bei 25.5° schmelzende Verbindung, die nach dem Schmelzen in schönen prismatischen Krystallen anschiesst. Bei gewöhnlichem Drucke siedet sie bei 150° unter theilweiser Zersetzung. Brom verwandelt sie in $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, Ag_2Cl_2 , im Verhältnisse von 2 Molekülen angewandt, giebt Diaceton; 1 Molekül des Silbersalzes giebt eine Verbindung $\text{C}_2\text{H}_3\text{O O Ag}$, die noch nicht genauer untersucht ist. Fügt man zu einer alkohol. Lösung des Bromjodäthylens eine alkohol. Lösung von Natriumacetat, so entsteht Jodacetin $\text{C}_2\text{H}_4\text{J. O. C}_2\text{H}_3\text{O}$. — Die niedriger siedende Verbindung Reboul's erhielt Verfasser, indem er auf $\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$ mit wasserfreier HJ einwirkte. Schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die bei $142\text{---}143^\circ$ siedet. Auch die höher siedende Verbindung stellte Verfasser dar und fand in Uebereinstimmung mit Reboul den Siedepunkt bei $160\text{---}162^\circ$. Wahrscheinlich erschöpfen diese drei Verbindungen noch nicht alle Fälle der Isomerie, da der

Verfasser bei der Einwirkung von HBr auf C_2H_2J eine Verbindung erhielt, die sich wesentlich von den vorhergehenden unterscheidet.

Herr A. Tegarten hat Chlorbromhydrin durch Chromsäure oxydirt. Das Chlorbromhydrin wurde durch rauchende HBr aus Epichlorhydrin erhalten. Er erhielt ein bei $176-188^\circ$ siedendes Oxydationsprodukt, das in Eiswasser erstarrte. Die abgepressten Krystalle aus Wasser und alkoholfreiem Aether umkrystallisirt, gaben bei $34-35.5^\circ$ schmelzende Krystalle, die einen stark angreifenden Geruch besitzen. Sie lösen sich leicht in Aether und Alkohol und wenig in Wasser. Mit Natriumbisulfit verbinden sie sich und geben bei der Analyse $CH_2Br-CO \cdot CH_2Cl$, also Chlorbromaceton.

Herr K. Timirasew macht Mittheilungen über die Zersetzung der CO_2 durch die Pflanzen im directen Sonnenspectrum. Die Zersetzungscurve fällt nicht mit dem Lichtspectrum zusammen und scheint mehr mit dem Absorptionsspectrum des Chlorophylls übereinzustimmen.

Petersburg, den 23./10. September 1873.

340. Titelübersicht der in den neuesten chemischen Journalen veröffentlichten Aufsätze (22. Juli — October).

I. Polytechnisches Journal von Dingler.

(Bd. 208, 6.)

1.

- Hilt, C. Die Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und den technischen Eigenschaften der Steinkohlen.
 v. Weise, K. Ueber Bleiweissfabrication und die bei unregelmässigem Betriebe des deutschen Kammerversfahrens auftretenden Produkte.
 Kielmeyer, A. Das holzsaure Eisen in den Kattmündruckereien.
 Blachof, C. Verfahren einer Prüfung der feuerfesten Thone in ihrem Verhalten gegen die verschiedenen Berührungsmittel in hohen Hitzegraden.
 Müller, Jul. Ueber den Werth der aus plastischer Kohle verfertigten Wasserfilter.
 Jicinaky, Ferd. Die gewichtsanalytische Polarisation der Zuckerrübe und einige Verbesserungen der Saftgehaltsbestimmung mittelst Polarisation.

(Bd. 209, 1.)

- Weiskopf. Holzwassertrichter.
 Löwe, Jul. Ueber Gasentwicklungsapparate.
 Kraus, C. Ueber sogenanntes Antimonblau.
 Schott, Fr. Der Scott'sche Selenitmörtel.
 Fricke, Alb. Seife und Waschen.
 Heeren. Die Saftgewinnung aus der Zuckerrübe.

2.

- Löwe, Jul. Zeit Bestimmung des Bleies in Erzen.
 Scheibler, C. Die Phosphorwolframsäure, ein ausgezeichnetes Hilfsmittel zur Fällung organischer Basen.
 Violette, C. Ueber die Zusammensetzung der Rüben-Rohzucker dritter Krystallisation und über die zur Werthbestimmung dieser Produkte angewandte Einzelsicherungsprobe.
 Nitsche, Franz. Ueber das Glycerin.

3.

- Percy, John. Ueber die Verwendung von Manganmetall als Ersatz für das Nickel im Argentan.
 Gräger. Die Wiedergewinnung des Silbers aus Cyansilber-Bädern.
 de Tromeneo. Ueber ein Mittel, die Pulvergattungen unter einander zu vergleichen.
 Göpner, C. Ueber das Wesen des Bleichkalkes.
 Detsenyl. Ueber die Fabrikation des Chloralhydrats.
 Griessmayer, V. Neue Methode zur Bestimmung der schwefligen Säure im Hopfen.

4.

- Gourdon, E. Ueber den Einfluss von auf Zink gemachten Metallniederschlägen auf die Löslichkeit desselben in Säuren und Alkalien und über zwei neue Methoden der Hellogravirung.
 Sprengel, Herm. Instrument zur Bestimmung des specifischen Gewichts der Flüssigkeiten.
 Kolb, J. Untersuchung über die Säuregehalte der wässrigen Schwefelsäure von verschiedenem specifischen Gewicht.
 Lemoine, Georges. Ueber W. Weldon's neues Verfahren der Chlorentwicklung (mit Anwendung von Magnesia).
 Wagner, Rud. Eine Umwälzung in dem Verfahren der Sodafabrikation.
 Erdmenger, L. Ueber Portland-Cement aus dolomitischem Kalk.
 Roux und Serran. Ueber die Verbrennungswärme der explosiven Substanzen.
 Pelouzé, E. and Andouin, P. Neues Verfahren, die in den Gasen suspendirten flüssigen Stoffe zu condensiren und auf dasselbe begründeter Apparat zum Reinigen des Leuchtgases.

5.

- Béchamp, A. Ueber die normalen Mikrozymen der Milch als Ursache der freiwilligen Gerinnung und der weingeistigen, essigsauren und milchsauren Gährung dieser Flüssigkeit; ferner über den normalen Alkohol und die normale Essigsäure der Milch.
 Pettenkofer, M. v. Ueber Nahrungsmittel im Allgemeinen und über den Werth des Fleischextractes als Bestandtheil der menschlichen Nahrung insbesondere.

6.

- Rochussen und Daalen. Verfahren zur Erzeugung von Stahl aus Rohisen und Eisenerz.
 Wood's Methode das Rohisen zu granuliren.
 Siemens, C. W. Das elektrische Pyrometer.
 Tiemann, Ferd. Zur Beurtheilung der Methoden der Wasseranalyse.
 Lemoine, Georges. Ueber das Weldon'sche und Deacon'sche Verfahren der Chlorentwicklung.
 Schützenberger, P. und de Lalande. Ueber ein neues Verfahren des Färbens und Druckens mit Indigo.
 Ferrière, E. Verfahren zur Darstellung eines neuen Anilinroths.
 Reichenbach, Reinhold, Freiherr v. Ueber Holzverkohlungen im verschlossenen Raume.

II. Archiv der Pharmacie.

(Juli.)

- Müller, Herm. Ueber den Graswurzelzucker und über das Triticin, ein neues Kohlenhydrat im Rhizom von *Triticum repens* L. (Schluss.)
 Rice, Ch. Ueber kisaures Quecksilber mit kisaurem Morphin.
 Stanford, G. C. C. Billiges Desinfectionsmittel.
 Muir, M. P. Einwirkung verdünnter Salzlösungen auf Blei.
 John, C. Färbung des Chloralhydrats durch Pfefferminzöl.
 Flückinger, J. A. Reactionen auf Kreosot und Phenol.
 Horsley, John. Prüfung des Brotes auf Alkan.

Schneider, C. Mittheilungen über die Vertheilung des Stickstoffgehalts in einigen Strohsorten.

(August.)

Müller, H. Ueber Metachlorphenol und dessen Nitroderivate.

(September.)

Mäder, Herm. Chemische Untersuchung thüringischer Schiefer aus der Nähe von Löhsten bei Gräfenthal.

Buchner, L. A. Ueber Essigbildung.

Jahn, C. Die Zersetzung der Bleikammerkrystalle; Berichtigung.

Ficius, Oscar. 1) Ueber den Fettgehalt des Mutterkorns.

2) Ueber Darstellung der Baldriansäure.

III. Annalen der Chemie und Pharmacie.

(Bd. 168. 1.)

Claus, Ad. 1) Ueber Azophenylen.

2) Ueber Dijodhydrin.

3) Einwirkung von Ammoniak auf Dichlorhydrin.

4) Ueber die Darstellung des Dichlorhydrins.

Mendelejeff, J. Ueber die Anwendbarkeit des periodischen Gesetzes bei den Ceritmetallen.

Erlenmeyer K. und Bunte, H. Ueber eine zweckmässige Darstellung von Aethylen und Aethylenbromür.

Ammann, H. Ueber die Einwirkung von Wasserstoff im Entstehungszustand auf das Bittermandelöl.

Wölz, Ad. Ueber gebromte Benzolsulfosäuren.

Fittig, R. und Romsen, Ira. Untersuchungen über die Constitution des Piperins und seiner Spaltungsproducte Piperinsäure und Piperidin (Dritte Abb.).

Fittig, R. und Macalpine, Thomas. Ueber Aethylen-Protocatechusäure.

Battershall, J. P. Ueber einige neue Verbindungen der Naphtalingruppe.

Priwoznik, E. Ueber eine durch schwefelhaltiges Mineralwasser bewirkte Veränderung von Gusseisen.

Maly, R. Ueber Sulfhydantoin (Glycolylsulfoharnstoff).

Bunte, H. Bestimmung des Siedepuncts von Flüssigkeiten bei normalem Barometerstand von 760 Millim.

Butlerow, A. Ueber die Darstellung des Trimethylcarbinols nach Linnemann's Methode.

(Bd. 168. 2, 3.)

Hemilian, W. Ueber eine bequeme Darstellung der Sulfosäuren.

Wroblewski, E. Ueber einige Haloidderivate des Toluols.

v. Gerichten. Studien über Selensäure und selensaure Salze.

Mulder, E. Ueber die Einwirkung von trisulfocarbonsaurem and sulfocarbaminsaurem Ammoniak auf Aldehyde und Aceton.

Fittig, R. und Ramsay, W. Ueber eine neue Bildungsweise der Orthotoluylsäure.

Böttinger, C. und Ramsay, W. Ueber die Metatoluylsäure.

Rinne, Alb. Ueber das Aethyl- und Diäthyl-Allylamin.

Southworth, Mass Shepard. Untersuchungen über die isomeren Kresole mit Rücksicht auf das Vorkommen derselben im Steinkohlentheer.

Kachel, E. und Fittig, R. Untersuchungen über die Sorbinsäure (Zweite Abhandl.).

Blochmann, R. Ueber die Vorgänge im Innern der nichtleuchtenden Flamme des Bunsen'schen Brenners.

IV. Journal für praktische Chemie.

(Heft 8.)

Fahlberg, Const. Ueber Oxyessigsäure (Schluss).

Struve, Heinr. Ueber die Einwirkung des Zinks auf Blutlösungen.

Wartha, V. 1) Ueber den Zuckergehalt vergohrener Weine und über die optische Bestimmungsmethode derselben.

2) Analyse des Nienhaus'schen Kaffee-Extractes.

Vogt, L. Bestimmung des Sauerstoffs in den aus den Bleikammern entweichenden Gasen.

Ritthausen, H. und Pott, R. Untersuchungen über Verbindungen der Eiweißkörper mit Kupferoxyd.

Ritthausen, H. Notiz über die Asparagin-ähnliche Substanz im Wickensamen.

Budde, E. Ueber die Einwirkung des Lichtes auf freies Chlor.

V. Vierteljahrsschrift für praktische Chemie.

(Heft 4.)

Buchheim, B. Ueber die scharfen Stoffe.

Hesse, O. Studien über die Alkaloide der Chinarinden.

VI. Bulletin de la Société chimique de Paris.

(XX. 2.)

Grafts, J. M. Sur le dosage de l'oxyde ferrique au moyen de l'hyposulfite de sodium.
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.

Widmann, O. Sur quelques sels ammoniacaux d'argent.

Paijkull, S. E. Sur quelques combinaisons du zirconium.

Proté, Ch. et Tommasi, D. Action du chlorure de benzyle sur la naphthylamine.

Jaquesmin, E. Acide créthrophénique, réaction nouvelle du phénol et de l'aniline.

Bourgoin, Edm. Transformation de l'acide succinique en acide maléique.

Prunier, L. Sur l'éthylacétylène formé par synthèse et sur son identité avec le crotonylène.

de Lalande et Prud'homme. Note sur un nouveau mode de production du chlore.

(XX. 3.)

Riban, J. Sur le térébène.

Berthelot. 1) Sur la chaleur de combustion de l'acide formique.

2) Recherches sur le chlore et sur ses composés.

Tommasi, D. et David, H. Sur une combinaison d'acide picrique et d'anhydride acétique.

Grimaux, Ed. Sur une glycérine de la série aromatique.

Stamm, A. Note sur un procédé de dosage des matières colorantes d'aniline au moyen de l'hydrosulfite de soude.

Demarçay. Eug. Sur les combinaisons du chlorure de titane et des éthers.

(XX. 4 und 5.)

Schützenberger, P. et Bisler. Ch. Mémoire sur l'emploi de l'hydrosulfite de soude comme moyen de titrage de l'oxygène et des composés oxygénés, et sur quelques faits nouveaux concernant l'oxygène.

Quinquaud. 1) Nouvelles expériences à la respiration des poissons,

2) Note sur un procédé de dosage de l'hémoglobine dans le sang.

(XX. 6 und 7.)

Lorin. Action réciproque de l'acide oxalique et des alcools polyatomiques proprement dits. — Application à la préparation industrielle de l'acide formique.

Riban, J. Sur le chlorhydrate de térébène et sur l'isomérisation des composés de formule $C_{10}H_{16}HCl$.

VII. Moniteur scientifique.

(Août)

Mayer, Ludw. et Wright, E. A. Recherches sur les polymères de la morphine et leurs dérivés.

VI/II/44

- Gröger. Sur un charbon d'os très-actif.
 Wills, T. Les nouveaux procédés pour la fabrication du gaz d'éclairage.
 Chandler, C. F. Rapport sur l'huile de pétrole et sur ses avantages et inconvénients (Suite et fin).
 Reimer, A. Étude sur la théorie du tannage (Suite).
 Goppelsröder, Fr. La régénération et la restauration des peintures à l'huile, d'après la méthode de M. Max de Pettenkofer.
 Dunkelberg. La farine de viande et les sels de la viande.
 Les nouvelles matières explosives.

(Septembre.)

- Perkin, W. H. Sur l'anthrapurpurine.
 Lauth, Ch. 1) Sur le noir d'aniline.
 2) Action du gaz chlorhydrique sur les ammoniacs.
 Stamm, A. Sur un procédé de dosage des matières colorantes au moyen de l'hydrosulfite de soude.
 Soustakt. Fabrication du sulfate de potasse pur.
 Muschamp. Substance explosive et procédé pour la fabriquer.
 Radan. Sur la définition de la force explosive.
 Roux et Sarrau. Sur la chaleur de combustion des matières explosives.
 Jacquemin. L'acide pyrogallique en présence de l'acide gallique.
 Salleron, J. Pyromètre calorimétrique pour la détermination des hautes températures.

(Octobre.)

- Girard, Aimé. Sur les progrès modernes des industries chimiques.
 Papillon, Fernand. Le rôle des agents septiques dans l'économie vivante et la nature de la septicémie.
 Reimer, A. Études sur la théorie du tannage.
 Dale, E. S. et Schorlemmer, C. Sur l'aurine.
 Prud'homme. Sur l'acide rosolique.
 Ebermayer. De l'osone atmosphérique.
 Buisson et Ferray. Dosage volumétrique du bismuth.
 Commaille, A. Note sur la coralline.

VIII. Annales de Chimie et de Physique.

(1878. Août.)

- Berthelot. Recherches calorimétriques sur l'état des corps en dissolution.
 Vialès, Ch. Mémoire sur la constitution des sucres de troisième jet.
 Boussingault et Damour. Sur la cause qui détermine la tuméfaction de l'iodoforme exposée à une haute température.
 Berthelot et Bardy. Transformation de l'éthyl-naphtaline en scénaphthén.

IX. Annales des Mines.

(VII. série. Tom. III, 1ère livrais.)

- Lemoine, G. Note sur les procédés les plus récents proposés en Angleterre pour la fabrication perfectionnée du chlore.
 Lemoine, G. Note sur le procédé de M. Gibbs pour l'utilisation des résidus des pyrites.
 Bertrand, E. Note sur la forme cristalline du leucophane.
 Gouvenain, de. Recherches sur la composition chimique des eaux therminérales de Vichy, de Bourbon, l'Archambault, de Neris etc.

(VII. série. Tom. III, 2ème livrais.)

- Janoyer. Fabrication des fontes Bessemer et leur conversion en acier.
 Luce Rosen, fils. Désargentation et raffinage du plomb au moyen de la vapeur d'eau.
 Zeiler, R. et Henry, A. Mémoire sur les roches éruptives et les filons métallifères du district de Schemnitz (Hongrie).

**X. Zeitschrift für das Berg-, Hütten-
und Salinenwesen etc.**

(Bd. 21, 2. Lief.)

- Kutscher. Die neue Aufbereitungsanstalt in Clausthal.
Remelé. Uebersicht der Hauptgesteinsarten des preuss. Staatsgebiets.
v. Dechen. Geologische und mineralogische Literatur der Rheinprovinz.

**XI. Sitzungsberichte der Kais. Academie der Wissen-
schaften zu Wien.**

(Januar — März.)

- Priwoznik. Ueber eine durch schwefelhaltiges Mineralwasser bewirkte Veränderung
von Gusseisen.
Maly. Monochloracetylsulfonharnstoff und Sulfhydantoin.
Morawaki. Vorläufige Mittheilung über ein Isomeres der Citronensäure.

XII. Monatsbericht der Acad. der Wissensch. zu Berlin.

(Februar.)

- Rammelsberg. Ueber die Zusammensetzung der Staurolithe.
Hofmann. Ueber die Phosphine der dritten, vierten und fünften Kohlenstoffreihe.

(März — April.)

- Hofmann. 1) Ueber Diamine, welche als Nebenproducte bei der Fabrication von
Methylanilin entstehen.
2) Ueber die violetten Farbenabkömmlinge der Methylaniline.

XIII. Archives des sciences phys. et nat.

(Juillet.)

- Rössler, C. Contributions à l'histoire de l'Indium.
Weber, E. Sur l'anhydride azotique et un nouvel hydrate de l'acide azotique.

(Septembre.)

- Edlund, E. Des effets chimiques du courant galvanique et de la répartition de
l'électricité libre à la surface du conducteur.
Deville, Ste. Claire. Alliage platine iridium.
Kopp, E. La brésiline.
Meyer, V. Action du formiate de soude sur les acides sulfobenzoïque et benzoïque.
Simler. Conservation du sodium.
Hurter, Kopp, Wislicenus. Préparation du chlore.

XIV. Bulletin de l'Académie royale de Belgique.

(No. 6.)

- Melsen. Sur les boissons alcooliques glacées portées à des températures très-
basses et sur le refroidissement et la congélation des vins ordinaires ou
mousseux.
Henry. 1) Recherches sur les dérivés étherés des alcools et des acides poly-
atomiques.
2) Sur les composés propargyliques.

(No. 7.)

- Henry, L. Recherches sur les dérivés glycériques.
Swarts. Note sur quelques propriétés des acides pyrocitriques.
Spring, Walther. Quelques faits pour servir à l'étude de la constitution des
composés oxygénés du soufre.

(No. 8.)

- Melsen. Sur la congélation des liquides alcooliques.
Spring, Walther. Note sur la constitution de l'acide hyposulfureux.

XV. Journal of the Chemical Society.

(July 1878.)

- Siemens, C. William. On Smelting Iron and Steel.
 Gladstone, J. H. and Tribe, Alfr. 1) Researches on the Action of the Copper-zinc couple on Organic Bodies.
 2) On the Jodides of Amyl and Methyl.
 Armstrong, Henry E. Action of the Acids Chlorides on Nitrates and Nitrites. Part I. Action of Acetic Chloride.
 Wright, C. R. A. Isomeric Terpenes and their Derivatives. Part II. On Cymenes from various Sources.
 Deering, W. H. Note on Pyrogallate of Lead, and on Lead Salts.
 Hannay, J. B. On Zirconia.

(August—September.)

- Sprengel, Herm. On a New Class of Explosives, which are Non-explosive during their Manufacture, Storage and Transport.
 Conroy, John. The Dioxides of Calcium and Strontium.
 Hannay, J. B. 1) On Jodine Monochloride.
 2) On Sulphur Bromide.
 Schenk, R. On Triferrous Phosphide.

(October.)

- Gladstone, J. H. and Tribe, Alfred. 1) Researches on the Action of Copper-zinc Couple on Organic Bodies.
 2) On Normal and Isopropyl Jodides.
 Gladstone, J. H. On Cymene from different Sources optically considered.
 Brown, Horace T. On the Influence of Pressure on Fermentation. Part II. The Influence of Reduced Pressure on the Alcoholic Fermentation.
 Warrington. On the decomposition of Tricalcio Phosphate by Water.
 Hannay, J. B. On a new Tellurium Mineral.
 Hartley, W. N. On the Behaviour of Acetamide when heated with Sodium Ethylate.

XVI. Repertorium für Pharmacie.

(Heft 7.)

- Zinno, Silvestro. Ueber eine Verbindung des Jods mit arseniger Säure, die Jodarsensäure, und deren Verbindungen mit basischen Oxyden und alkalischen Jodüren.
 Vogel, Aug. 1) Untersuchung englischer Kreide.
 2) Zuckergehalt der Spargel.
 3) Ueber das Vorkommen von Chrom im Platin.
 4) Bleigehalt rother Oblaten.
 Raab, Ludw. Beitrag zur Kenntniss der chemischen Grundstoffe und deren Verbindungen.
 Bernhard, K. Ueber den Arsengehalt grüner Briefcouverts.
 Schulze, C. F. Die Bestandtheile der Cubeben, mit hauptsächlichster Berücksichtigung der Cubebensäure.

(Heft 8 und 9.)

- Buchner, L. A. Ueber die Selbstentzündung des Heues.
 Böttger, Rad. und Petersen, Theod. Ueber einige Stickstoffverbindungen des Anthrachinons.
 Vogel, Aug. 1) Ueber die spontane Zersetzung einer Bleilegung.
 2) Ueber die Lichtwirkung verschieden gefärbter Blätter.
 Erlenmeyer, E. Ueber einige Eigenschaften der Calciumphosphate und des Calciumsulfats.

- Pettenkofer, M. v 1) Ueber den Kohlenstoffgehalt der Grundluft im Geröllboden von München.
 2) Ueber Nahrungsmittel im Allgemeinen und über den Werth des Fleischextracts als Bestandtheil der menschlichen Nahrung insbesondere.
- Rosbach, M. J. Ueber die Einwirkung der Alkaloide auf die organischen Substrate des Thierkörpers.
- Kraus, Karl. Ueber sogenanntes Antimonblau.
- Girgensohn, L. Zur Albuminometrie und zur Kenntniss der Tanninverbindungen der Albuminate.

XVII. Comptes rendus.

(No. 26.)

- Pierre, J. et Puchot, Ed. Comparaison des indices de réfraction dans quelques éthers composés isomères.
- Melsens. Sur le refroidissement et la congélation des liquides alcooliques et des vins.
- Joulin, L. Sur la décomposition des carbonates métalliques par la chaleur.
- Hirrichs, G. Sur le calcul des moments d'inertie des molécules.
- Friedel, C. et Silva L.-D. Sur la production de la glycérine en partant du propylène.
- Grimaux, E. Sur une glycérine de la série aromatique.
- Loiseau. Sur le dosage des sucres par la méthode Barrowil.
- Jacquemin, E. Acide érythrophenique, réaction nouvelle du phénol et de l'aniline.
- Yvon, P. Sur le proto-iodure de mercure cristallisé.

(Tome 77. 1.)

- Berthelot. Sur la chaleur de combinaison rapportée à l'état solide, nouvelle expression thermique des réactions.
- Friedel, C. et Silva, R.-D. Sur un nouvel isomère de l'acide valérianique.
- Bourgoing, E. Transformation de l'acide succinique en acide maléique.
- Champion, P. et Pellet, H. Sur le mode de décomposition des corps explosifs comparé aux phénomènes de la sur saturation.
- Froté, Ch. et Tommasi, D. Action du chlorure de benzyle sur la naphtylamine.
- Jolyet, F. et Blanche, T. Recherches expérimentales sur l'action du gaz protoxyde d'azote.

3.

- Pellet. Observation à propos d'une Communication de M. Mergat, sur la réduction des sels de platine par l'hydrogène.
- Debray, H. Note sur la dissociation de l'oxyde rouge de mercure.
- Lorin. Sur les oxalines ou éthers de la glycérine et des alcools polyatomiques.
- Roux et Sarrau. Sur la chaleur de combustion des matières explosives.

8.

- Chevrenl. Note sur le guano.
- Schlössing, Th. Etude de la nitrification dans les sols.
- Tommasi, D. et David, H. Sur une combinaison d'acide picrique et d'anhydride acétique.
- Jacquemin. L'acide pyrogallique en présence de l'acide jodique.
- Friedel, C. Sur une combinaison naturelle des oxydes de fer et de cuivre, et sur la reproduction de l'atacamite.

5.

- Berthelot. Sur les déplacements réciproques entre les hydracides.
- Pisani, F. Analyse de la Dewalquite de Salm-Château en Belgique.
- Schlössing. Etude de la nitrification. (suite.)
- Smith, L. Note sur le corindon de la Caroline du Nord, de la Géorgie et de Montana

Demarçay. Sur l'essence de camomille romaine.
Lorin. Caractéristiques des alcools polyatomiques proprement dits.

6.

Berthelot. 1) Sur les cyanures. 2) Sur la redissolution des précipités.
Mène. Sur les méthodes d'analyses des phosphates naturels employés en Agriculture.
Smith. Nouvelle Note sur le coprinon de la Caroline du Nord, de la Géorgie et de Montana.
Barbier. Sur le fluorène.
Coquillion. Action du platine et du palladium sur les hydrocarbures.

7.

Chevrel. Sur le guano en pierre.
Pingari. Ammoni-nitrométrie, ou nouveau système pour doser l'ammoniaque, l'azote des matières organiques et l'acide nitrique dans les eaux naturelles, les terres, les engrais, etc.
Riban, J. Sur le chlorhydrate de térbène et l'isomérisie des composés de formule $C_{10}H_{16} \cdot HCl$.
Quinquaud. Sur les variations de l'hémoglobine dans la série zoologique.

8.

Martin, E. Sur un principe d'union de la Chimie universelle, applicable à la Chimie organique.

10.

Chevrel. Note sur le guano.
Favre, P. A. et Valson C. A. Recherches sur la dissociation cristalline (suite): Evaluation et répartition du travail dans les dissolutions salines.
Jacquemin, E. Le pyrogallol en présence des sels de fer.

11.

Meunier, Stan. Produit d'oxydation des fers météoriques: comparaison avec les magnétites terrestres.
Ferrière, E. Procédé de préparation d'un nouveau rouge d'aniline.

12.

Favre, P. A. Recherches thermiques sur la condensation des gaz par les corps solides: Absorption de l'hydrogène par le noir de platine.
Truchot, P. Sur la proportion d'acide carbonique existant dans l'air atmosphérique. Variation de cette proportion avec l'altitude.
Commaille. Note sur la coralline.

XVIII. Zeitschrift für analytische Chemie.

(1878. 2.)

Léwe, Jul. 1) Ueber das Vorkommen des Quercetins und Quercitrins im Catchu und Sumach.
2) Ueber Sumachgerbsäure.
Mohr, F. 1) Zur Kalibestimmung.
2) Messung freien Sauerstoffs.
3) Ueber die Analyse des Bleiglanzes.
4) Schwedisches Filtrirpapier.
5) Vorrichtung zum Binden flüchtiger Gase in den Laboratorien.
6) Correction des Platintiegelgewichts.
Rümpfer, Alwin. Ueber eisen- und thonerdehaltige Superphosphate und deren analytische Untersuchung.
Struve, Heinr. Erfahrungen auf dem Gebiete der gerichtlichen Chemie. II. Ueber einige Alkaloide.

- Sauer, A. 1) Ueber das Verhalten des Chlorsilbers zu concentrirter Schwefelsäure und zu Eisenchloridlösung.
 2) Eine neue Verwendung der Kempf'schen Waschflasche.
 3) Nachtrag zu dem Aufsatz „eine Schwefelbestimmungsmethode von allgemeiner Anwendbarkeit.“
- Simon, E. Apparat zu quantitativen Fettbestimmungen.
- Gavalowski, A. Verbesserte Geräthe zu Arbeiten auf dem Gebiete der quantitativen chemischen Analyse etc.
- Messel, R. Ueber die Bestimmung des Chlors bei Gegenwart von schwefeliger Säure.
- Luck, E. Zur Bestimmung der Korndichtigkeit des Schiesspulvers.
- Phillips, Francis C. Zur Chrombestimmung im Chromeisenstein.

Berichtigungen:

- No. 6 und 7. Seite 935, Zeile 8 v. u. lies: „was beides nicht stattfindet“ statt: „was beides stattfindet.“
- No. 13. Seite 945, Zeile 28 v. o. lies: „88° 5—89°“ statt: „88° 5—89°“.
- - 947, Anmerkung Zeile 4 v. u. lies: „beim Kochen mit alkoholischem Kall“ statt: „beim Kochen mit Kall.“
- No. 14. - 1080, Zeile 14 v. o. lies: „D beob.“ statt: „Doba.“
- - 1080, - 14 v. o. { lies: „D berechnet“ statt: „Deale.“
- - 1082, - 8 v. o. {
- - 1081, - 8 v. o. lies: „C₂H₂O₂“ statt: „CH₂O₂.“
- - 1082, - 22 u. 28 v. o. {
- - 1083, - 1 v. u. { lies: „B“ statt: „A.“
- - 1084, - 4 v. o. {
- - 1084, - 1 v. u. lies: „92 G“ statt: „929.“

Nächste Sitzung: Montag, 27. October.



Sitzung vom 27. Oktober 1873.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Gewählt werden:

als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Dr. Alexander Classen, Assistent am Polytechnikum zu
Aachen,

Gerhard Schreiber, stud. chem.

Richard Molitor, - - -

Carl Zimmermann, - - -

Julius Bonné, - - -

Paul Ehrlich, - - -

Eugen Bergmann, Assistent am Universitäts-Laboratorium
in Würzburg,

Dr. J. de Mollins in Höchst a./M.,

Oscar Hausmann in Zürich (chemische Schule),

Ottokar Schenk, cand. phil. in Prag,

Emil Beese, stud. chem.

B. Claisen, - - -

C. Forst, - - -

W. H. Deering in Woolich (England).

Der Präsident bemerkt, die Versammlung werde mit Genugthuung
vernehmen, dass sich unter den heute Gewählten das tausendste Mit-
glied der Gesellschaft befinde.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

1) *Revista de Portugal e Brazil*. No. 1.

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

1) *Annalen der Landwirthschaft*. No. 82—85.

2) *Deutsche Industriezeitung*. No. 42, 43.

3) *Sitzungsberichte der Kgl. Academie der Wissenschaften zu München*. Heft 2.

4) *Revue scientifique*. No. 16, 17.

5) *Revue hebdomadaire*. No. 38, 39.

6) *Chemisches Centralblatt*. No. 41, 42, 43.

Berichte d. D. Chem. Gesellschaft. Jahrg. VI.

- 7) Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt zu Wien. No. 12.
 8) *Archives des sciences phys. et nat.* Octobre.
 9) Journal für praktische Chemie. Heft 4, 5, 6, 7.
 10) Verhandlungen der naturforschenden Gesellschaft in Basel. Bd. V, 4.
 11) Jahresbericht des Lesevereins der deutschen Studenten in Wien.
 12) *The American Chemist.* September.

Durch Kauf:

- 1) *Comptes rendus.* No. 13, 14.
 2) Polytechnisches Journal von Dingler. Bd. 210, 1.

Mittheilungen.

341. Em. Schöne: Ueber das Verhalten von Ozon und Wasser zu einander.

(Eingegangen an Hrn. Rammelsberg am 5. October; verlesen von demselben in der Sitzung vom 18. October.)

Die jüngst veröffentlichten Arbeiten von Carius ¹⁾ und Rammelsberg ²⁾ über die Absorption des Ozons durch Wasser veranlassen mich, im Folgenden die Resultate einiger Versuche kurz mitzutheilen, die von mir bereits vor einem Jahre ausgeführt sind. Bei diesen Versuchen war mein Augenmerk nicht nur darauf gerichtet, was mit dem Wasser beim Durchleiten ozonisirten Sauerstoffs vor sich geht, sondern es wurde auch zu constatiren gesucht, ob und in welcher Weise das Wasser auf das Ozon einwirkt.

Das Ozon, mit dem ich experimentirte, wurde ausschliesslich durch die sogenannte stille Entladung erhalten, wobei in der Regel der v. Babo'sche ³⁾, in einigen Fällen aber auch der Houzeau'sche ⁴⁾ Ozonisationsapparat benutzt wurde.

Bei den Versuchen, die von mir als entscheidend betrachtet wurden, wandte ich Sauerstoff an, der durch Electrolyse erhalten wurde; derselbe wurde direkt aus dem Elektrolyten durch die bei den Versuchen benutzten Apparate, bei denen jegliche organische Substanz sorgfältig vermieden wurde, geleitet. Es wurde ganz besondere Sorge getragen, dass der Sauerstoff keinen Stickstoff enthielt. Letzterer wirkt nach dem Zeugniß mehrerer Chemiker ⁵⁾ auf Ozon, nach späteren Angaben

¹⁾ Diese Berichte V, 520.

²⁾ Diese Berichte VI, 603.

³⁾ Ann. Ch. Pharm. Suppl. 2, 267, Ann.

⁴⁾ Compt. rend. 74, 256. 1872.

⁵⁾ Schönbein, Mém. sur l'ozone, 1849. — Andrews, Pogg. Ann. 98. 452, 1855. — Andrews und Tait, ibid. 112, 273. 1860. — Meissner, Untersuch. u. d. Sauerstoff. 1868, S. 124 f. — V. Babo, Ann. d. Chem. u. Pharm., Suppl. 2, 294. 1868. — Houzeau, compt. rend. 70, 1286. 1870.

Meissner's¹⁾ sehr energisch, sich dabei zu Salpetersäure oxydirend, und ich bin geneigt, die negativen Resultate, welche mehrere Chemiker bei ihren Versuchen über die Absorption des Ozons durch Wasser erhielten, einem Stickstoffgehalt des ozonisirten Gases, mit welchem operirt wurde, zuzuschreiben, wobei jedoch auch das seine Geltung behält, was Carius²⁾ in seinem von Rammelsberg mitgetheilten Brief über denselben Gegenstand bemerkt.

Das destillirte Wasser, welches zu den Versuchen benutzt wurde, war vorher so lange mit Ozon behandelt, bis es den Geruch desselben angenommen hatte, zur Beseitigung der Substanzen (organische und Stickstoff), die während des Versuchs möglicher Weise auf das Ozon hätten einwirken können. Bei einem Versuch (No. 6, s. weiterhin die Tabelle) war das Wasser ausserdem noch vorher nach der Methode von Stass³⁾ mit mangansaurem Kali gereinigt. Aus dem zu den Absorptionsversuchen benutzten Wasser wurde vor der Behandlung mit Ozon der Stickstoff durch andauerndes Durchleiten von Sauerstoffgas verdrängt.

Die Ergebnisse meiner Versuche bestehen in Folgendem.

1. Ozon oxydirt Wasser nicht zu Wasserstoffhyperoxyd.
2. Ozon wird von Wasser in ziemlich bedeutendem Maasse absorhirt und zwar auch von Wasser von Zimmertemperatur. Das beobachtete Maximum war 0.0189 Grm. oder 8.81 C. C. (reduc.) Ozon (O_3) im Liter [bei 18.2° C. und 741.5 Millim. Druck, sowie bei einem Gehalt von 4.93 Gewichts- oder 3.29 Volumprocenten Ozon (O_3) im trocknen Gase]. Enthält der ozonisirte Sauerstoff etwas Stickstoff (bei den Versuchen, die in der Tabelle unter No. 6 und 7 mitgetheilt sind, enthielt das Sauerstoffgas 1 bis 2.2 pCt. Stickstoff), so ist die vom Wasser absorhirte Menge Ozon geringer, als unter sonst gleichen Umständen bei Anwendung stickstofffreien Gases.
3. Ozon erleidet in Berührung mit Wasser qualitativ keine Veränderung.
4. Beim Durchleiten ozonisirten Sauerstoffs durch Wasser wird der Ozongehalt des Gases vermindert.⁴⁾ Beim einfachen Sammeln ursprünglich trocknen, ozonisirten Sauerstoffgases in einer Wasserwanne beträgt die Ozonabnahme ungefähr den vierten Theil der vorher vorhanden gewesenen Menge. Beim längeren Durchleiten durch Wasser ist der Ozonverlust grösser. Eine Gesetzmässigkeit in der Abnahme

¹⁾ Neue Untersuchungen u. d. elektr. Sauerst. 1869, S. 68.

²⁾ Diese Berichte VI, 604.

³⁾ Untersuch. u. d. Gesetze d. chem. Proportionen etc. Leipzig, 1867, S. 110.

⁴⁾ Diese Thatsache ist bereits früher beobachtet von Andrews (Pogg. Ann. 98, 452. 1855), Andrews und Tait (ibid. 112, 252. 1860), Soret (ibid. 121, 272. 1864) und Meissner (Neue Untersuch. u. d. elektr. Sauerstoff. 1869, S. 68 und 108 ff.)

des Ozongehalts existirt nur insofern, als der Ozonverlust ein desto bedeutenderer ist, je längere Zeit und mit je grösserer Oberfläche das Gas mit dem Wasser in Berührung ist.

5. Da beim Durchleiten ozonisirten Sauerstoffgases durch Wasser weit mehr Ozon aus ihm zum Verschwinden gebracht wird, als gleichzeitig vom Wasser absorhirt wird, und da die Ozonabnahme auch dann noch fortdauert, wenn das Wasser bereits mit Ozon gesättigt ist, so ist die Verminderung des Ozongehalts nicht nur sehr unbedeutend durch die Absorption bedingt, sondern ist als eine Folge der zerstörenden Einwirkung des Wassers zu betrachten.

6. Beim ruhigen Stehen ozonisirten Sauerstoffgases in Berührung mit Wasser erfolgt bei Zimmertemperatur eine allmähliche Umwandlung des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff, wobei nach etwa 3 Tagen der ursprüngliche Ozongehalt auf die Hälfte reducirt, nach 15 Tagen aber alles Ozon bis auf Spuren verschwunden ist.

7. Die Umwandlung von Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff, in Berührung mit Wasser und bei gewöhnlicher Temperatur, ist von einer Raumausdehnung begleitet; dieselbe ist gleich dem Volumen, welches die Sauerstoffmenge, die das Ozon dem Jodkalium hätte abgeben können, einnehmen würde.

Dies Resultat ist im Einklang mit dem, welches Andrews und Tait¹⁾ sowohl wie Sorat²⁾ bei der Verwandlung des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff durch Hitze erhielten.

Ich möchte noch die von mir gemachte Beobachtung erwähnen, dass Ozon, ohne zerstört zu werden, einige Zeit der Haut des menschlichen Körpers anhafet. Wenn ich, was bei meinen Versuchen häufig vorkam, in dem Wannenwasser, durch welches längere Zeit Ozon geleitet war, manipulirt hatte, so zeigten meine Hände den deutlichsten Geruch nach Ozon, der sich erst nach einer bis zwei Stunden wieder verlor. Dies erinnert an eine Beobachtung Houzeau's³⁾, nach der Ozon poröse Körper, wie Flanell und andere Gewebe, durchdringt und ihnen auf einige Zeit seinen Geruch mittheilt.

Ich lasse schliesslich eine Tabelle folgen, in der man Angaben über die Ozonabnahme beim Durchleiten durch Wasser, sowie über die von Wasser absorhirte Ozonmenge findet. Bei Versuch 1 bis 5 (Gruppe A) wurde das trocken bereitete, ozonisirte Gas einfach in einer Wasserwanne gesammelt und der Ozongehalt vor und nach dieser Operation bestimmt. Bei Versuch 6 bis 10 (Gruppe B) dagegen passirte das ozonisirte Gas vor dem Sammeln das Wasser, welches zu den Absorptionsversuchen diente.

¹⁾ Pogg. Ann. 112, 240. 1860.

²⁾ Ibid. 121, 270. 1864.

³⁾ Ann. chim. phys. [4] 27, 16.

über das Verhalten von Ozon und Wasser zu einander.
Tabelle

No. des Versuchs.	Herkunft des Ozons, der Ozonisierung unterworfenen Sauerstoffs.	Zeit des Durchgangs v. Je 1 CC. (reduc. auf 0° u. 760 Mm.) durch irgend einen Querschnitt d. App. Sekunden.	Ozongehalt (O ₂) des Gases.		Verlust an Ozon beim Durchgange d. Wasser. Proc.	Temperatur des Absorptionwassers oder des Wassers der Wanne. °C.	Barometerstand reducirt auf 0°. Millim.	Volum des angewandten Absorptionwassers. CC.	Gesamtmenge des durchgeleiteten ozonisirten Gases. CC.	Gehalt des Ozonwassers an O ₂ in 1000 CC.			
			Vor d. Durchleiten durch Wasser. Nach Gewicht. Proc.	Nach Volum. Proc.						Nach d. Durchleiten durch Wasser. Nach Gewicht. Proc.	Nach Volum. Proc.	Nach Gewicht. Gramme.	Nach Volum. CC.
1	Aus KClO ₃ u. MnO ₂	5.46	7.05	4.70	—	—	—	—	—	—	—	Gruppe A.	
2	—	5.12	—	—	5.45	3.64	32.7	20.8	786.1	—	—		
3	Electrolytisch	6.84	8.72	5.91	6.46	4.81	25.9	19.7	743.9	—	—	Gruppe B.	
4	—	5.98	8.61	5.74	6.55	4.37	23.9	19.8	743.9	—	—		
5	—	5.87	6.99	4.66	5.21	3.47	25.6	20.0	751.4	—	—		
6	Aus KClO ₃ u. MnO ₂	2.62	5.19	3.46	3.81	2.54	26.6	23.3	738.6	145	6000	0.0033	Gruppe B.
7	—	3.07	5.57	3.71	3.85	2.57	31.0	21.7	740.3	150	6000	0.0112	
8	Electrolytisch	3.18	4.98	3.29	2.99	1.99	39.3	18.2	741.5	121.5	9000	0.0189	Gruppe B.
9	—	8.78	9.19	6.13	5.25	3.50	43.9	19.2	754.8	184.1	9000	0.0181	
10	—	12.94	12.95	8.68	7.08	4.72	45.3	19.1	752.2	—	—	—	

VI/II/45

Was das im Handel vorkommende Ozonwasser betrifft, so habe ich keine Gelegenheit gehabt, dasselbe zu untersuchen und gebe zu, dass die Angaben von Waldmann, Behrens, Jacobson, Böttger und Rammelsberg begründet sind, dass der in diesem Handelsartikel auf Jodkalium reagirende Stoff nicht Ozon, sondern irgendetwas Anderes ist. Dass jedoch Ozonwasser zu erhalten ist, das ist von Williamson, Carius, Houzeau und mir bewiesen. Eine andere Frage ist, ob es soweit haltbar ist, dass es mit wirklichem Ozongehalt in den Handel gebracht werden kann. Ich habe auch über diesen Punkt exacte Versuche eingeleitet, die aber noch nicht abgeschlossen sind.

Petrowskoje Rasumowskoje b. Moskau, d. 6./18. August 1873.

Nachschrift. — In der letzten Mittheilung von Carius¹⁾ über die Absorption von Ozon in Wasser, die mir erst jetzt zugekommen ist, wird im Einklang mit meinen obigen Angaben constatirt, dass auch das durch die sog. stille elektrische Entladung erhaltene Ozon ebenso absorbirbar in Wasser ist, wie das elektrolytische, und zwar nicht nur bei niedriger, sondern auch bei Zimmertemperatur.

Carius hat aus den Resultaten einiger Versuche einen approximativen Absorptionscoefficienten des Ozons abgeleitet. Bei seinen Berechnungen hat der Ozongehalt des Gases nach dem Durchleiten desselben durch Wasser, d. i. nach dem einfachen Sammeln über Wasser, als Grundlage zur Bestimmung des partiären Drucks gedient. Nun nimmt aber der Ozongehalt eines Gases während des Durchganges durch Wasser ab, und zwar wird unter den Umständen, unter denen Carius arbeitete, meinen Bestimmungen zufolge, der Ozongehalt im Augenblick, wo das Gas das Wasser verliess, etwa um ein Viertel geringer gewesen sein, als in dem Augenblick, wo es zuerst mit dem Wasser in Berührung kam. Hieraus folgt, dass der partiäre Druck des Ozons, den Carius für die Ableitung des Absorptionscoefficienten angenommen hat, als zu klein zu betrachten ist.

Bei genauen Bestimmungen des Absorptionscoefficienten des Ozons wird es unerlässlich sein, eine Einrichtung zu treffen, welche erlaubt, während des Durchleitens des ozonisirten Gases den Gehalt desselben vor und nach dem Durchgange durch das Absorptionswasser zu bestimmen; dieselbe könnte etwa der Art sein, wie ich sie bei meinen Versuchen über die Ozonabnahme beim Durchleiten durch Wasser benutzt habe).

Carius fand, unter der erwähnten Voraussetzung bezüglich des partiären Drucks, den Absorptionscoefficienten des Ozons

¹⁾ Diese Berichte VI, 806.

²⁾ S. die ausführlichere Abhandlung im 5. Bande des Journals der russischen chemischen Gesellschaft.

für 1 bis 2.5° C.: $\alpha = 0.635$.

Aus den von ihm noch mitgetheilten Resultaten eines Versuchs berechnet sich

für 16.5° C.: $\alpha = 0.373$.

Ich erhielt in einem Versuch für eine etwas höhere Temperatur (18.2°) eine Zahl, die mit der Carius'schen gut stimmt. Ein Gas, welches im trocknen Zustande 3.29 Volumproc. Ozon enthielt, gab nach dem Durchleiten von 9 Liter bei einem Druck von 741.5 Millim. (réduc.) eine Lösung, in der 0.881 Volumproc. Ozon gefunden wurden. Vermindert man den Ozongehalt des trocknen Gases um ein Viertel (um dieselbe Voraussetzung zu erhalten, unter der die Carius'schen Zahlen berechnet sind), so ist

für 18.2° C.: $\alpha = 0.366$.

Alle diese Zahlen sind, wie gesagt, unter einer nicht zulässigen Voraussetzung berechnet. Die wahren Absorptionscoefficienten des Ozons werden kleiner sein.

Zur Literatur über die Löslichkeit des Ozons in Wasser bemerke ich, dass bereits im Jahre 1845 von Williamson¹⁾ constatirt ist, dass elektrolytisches Ozon von Wasser absorbirt wird. Derselbe fügt aber ausdrücklich hinzu, dass durch Phosphor ozonisirte Luft (wohl in Folge der Gegenwart des Stickstoffs) kein Wasser mit Ozonreactionen giebt. Später ist die Löslichkeit des Ozons in Wasser auch von Houzeau²⁾ beobachtet.

Negirt wird die Löslichkeit des Ozons in Wasser von Schönbein³⁾, Marignac⁴⁾, Andrews⁵⁾, C. Hoffmann⁶⁾, Böttger⁷⁾, Waldmann⁸⁾, Rammelsberg⁹⁾ und Corn. Fox¹⁰⁾.

Dass das Regenwasser aus der Luft Ozon absorbirt, wie Carius annimmt, halte ich für sehr zweifelhaft, weil die Gegenwart des Stickstoffs dies wohl verhindern wird.

Petrowskoje Raoumowskoje bei Moskau, den 25. August (6. September) 1873.

¹⁾ Annalen Chem. Pharm. 54, 180.

²⁾ Ann. chim. phys. [4] 27, 15; Ann. 1872.

³⁾ Pogg. Ann. 66, 298. 1845.

⁴⁾ Ann. chim. phys. [8] 14, 254. 1845.

⁵⁾ Pogg. Ann. 98, 452. 1855.

⁶⁾ Ibid. 187, 617. 1867.

⁷⁾ Frankr. Ztg. 1871, 858; oder Chem. Centr. 1872, 112 und 1874, 886.

⁸⁾ Chem. Centr. 1872, 275.

⁹⁾ Diese Ber. VI, 608. 1873.

¹⁰⁾ Corn. Fox, Ozone and Antozone etc. London 1872, S. 29.

842. J. V. Janovsky: Analyse zweier Grönländischer Mineralien.
(Eingegangen am 21. October; verl. in der Sitz. von Hrn. Liebermann.)

Das Material zu nachstehenden Mineralanalysen verdanke ich dem Hrn. Dr. K. Vrba, welcher auch die Freundlichkeit hatte, mir die näheren mineralogischen Details anzugeben.

Das erste Mineral ist ein Weichstein aus dem inneren Grönland, der den mineralogischen Kennzeichen nach als zur Chloritgruppe gehörig betrachtet werden kann. — Die Farbe desselben ist dunkelgrün, der Strich weiss. Das Mineral ist weich, schmilzt vor dem Löthrohr nur an den Kanten und reagirt auf Eisen. Salzsäure zersetzt es selbst bei längerem Kochen unvollständig.

Es enthält:

	I.	II.
Kieselsäure	30.32	29.82
Eisenoxydul	7.71	7.47
Kalk	1.28	1.22
Magnesia	29.88	29.40
Thonerde	17.90	17.96
Eisenoxyd	—	—
Wasser	12.28	—
Phosphorsäure	0.11	—
Fluor	—	Spur
Schwefelsäure	—	Spur.
	<hr/> 99.48	

Die Kieselsäure wurde nach dem Abscheiden nochmals aufgeschlossen, wobei sie noch eine Partie Thonerde abgab; ich schreibe die Differenz der Kieselsäurebestimmungen hier lediglich dem verhältnissmässig hohen Gehalte an Thonerde zu, in welchem Falle es bekanntlich ungemein schwierig ist, eine exacte Trennung beider Körper durchzuführen.

Da alles Eisen als Oxydul vorhanden war, konnte es auch nach dem Aufschliessen volumetrisch bestimmt werden. — Das Wasser wurde direkt bestimmt.

Berechnet man nun die Sauerstoffmengen in den betreffenden Oxyden, so ergibt sich nach Vernachlässigung des geringen Phosphorsäuregehaltes, die im Mineral, ebenso wie das Fluor, der mikroskopischen Analyse nach an Calcium gebunden erscheint, wie folgt:

Sauerstoff in Kieselsäure		16.17
Eisenoxydul	1.71	} 14.03
Kalk	0.37	
Magnesia	11.95	
Thonerde		8.34
Wasser		10.92.

Daraus ergibt sich das Sauerstoffverhältnis:

$$\text{Si} : \text{R} : \text{R} : \text{H}_2 = 5.82 : 3 : 5.04 : 3.93,$$

welches man durch die Zahlen 6:3:5:4 ersetzen kann; die Formel bleibt dann $\text{R} \cdot \text{R}_2 \cdot \text{Si}_2 \cdot \text{O}_{14} + 4 \text{ aq.}$

Dies kann man als Verbindung von Drittel-Aluminiumsilikat (AlSiO_3) und Zweifünftelsilikat ($\text{R}_2 \text{Si}_2 \text{O}_9$) mit 4 aq betrachten, ohne den Sauerstoffgehalt der Thonerde zu dem der Kieselsäure zuzuschlagen.

Aus der Analyse, wie aus den äusseren Eigenschaften, erhellt, dass das Mineral sich am meisten dem Klinochlor nähert — auffallend ist nur der grössere Eisenoxydul- und Kalkgehalt, der in der Chloritgruppe nicht vorkommt.

Das zweite mir übergebene Mineral war eine dem Zirkonsyenit ähnliche Felsart von der Insel Kikkertarsurok (Westgrönland). Die nähere Untersuchung ergab, dass das Gestein aus Quarz, einem hornblendeartigen Gestein, Eudialyt, Nephelin, etwas Magneteisenstein und einem triklinen Feldspath bestehe. (Es vertritt der Eudialyt offenbar die Stelle des Zirkons, der triklone Feldspath den monoklinen.)

Da eine Gesamtanalyse zu keinem Resultat geführt hätte, wurden die einzelnen Bestandtheile möglichst isolirt. Das hornblende-ähnliche Mineral unterzog ich zuerst der Analyse. Dasselbe ist schwarz, an den Kanten grün durchscheinend, das Pulver dunkelgrün. Vor dem Löthrohr schmilzt es leicht zu einer schwarzen Kugel. Dies Alles, sowie der Umstand, dass das Mineral in Begleitung von Eudyalit vorkommt, führte zu der Annahme, dass das Mineral Arfvedsonit wäre; die Analyse ergab jedoch folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
Kieselsäure	44.24	44.06	44.27
Eisenoxydul	29.46	—	29.33
Eisenoxyd	4.27	—	—
Thonerde	1.80	—	—
Manganoxydul	2.21	—	—
Kalk	8.84	8.78	8.82
Magnesia	3.11	—	3.03
Kaliumoxyd	1.31	—	—
Natriumoxyd	0.83	—	—
Phosphorsäure	2.33	—	—
Glühverlust	1.35	—	—
	99.75.		

Der relativ niedrige Gehalt an Kieselsäure liess mich schliessen, dass das fragliche Mineral kein Arfvedsonit sei, was auch durch den geringen Gehalt an Natron bestätigt wurde (der Arfvedsonit enthält nach Rammelsberg 10.58 $\text{Na}_2 \text{O}$ und bis 2.06 $\text{K}_2 \text{O}$). Die mineralo-

gische Beschaffenheit liess noch den Gedanken zu, dass ich es mit einem Aegirin (species Rammelsberg) zu thun hätte, (auch ist das spec. G. dem Aegirin nahestehend 3.405); doch auch hier differirt sowohl der Natrongehalt (der im Aegirin bis 2.4 geht), als auch hauptsächlich das Verhältniss des Eisenoxyduls zum Eisenoxyd. Der mikroskopische Dünnschliff (von Hrn. Dr. K. Vrba verfertigt) zeigte deutliche Krystalle von Apatit, die in das Mineral eingesprengt waren; ich eliminirte also zuerst den an Phosphorsäure gebundenen Kalk, ehe ich zur Sauerstoffberechnung schritt. Die Menge des an Phosphorsäure gebundenen Kalkes beträgt 2.76, sodass bloss 6.08 an Kieselsäure zu binden sind.

Die Sauerstoffmengen berechnen sich zu:

Kieselsäure		23.59
Eisenoxydul	6.55	} 10.45
Kalk	1.73	
Magnesia	1.24	
Manganoxydul	0.50	
Kaliumoxyd	0.22	
Natriumoxyd	0.21	} 2.12.
Eisenoxyd	1.28	
Thonerde	0.84	

Daraus ergibt sich das Verhältniss des Sauerstoffs $\ddot{R} : \ddot{R} : R = 33.36 : 3 : 14.79$,

das Verhältniss der Sauerstoffmengen:

$$\ddot{R} : R = 1 : 4.9 - R : Si = 1 : 2.2 - \ddot{R} : \ddot{Si} = 1 : 11.7.$$

Allen Kennzeichen nach gehört das Mineral den thonerdehaltigen Hornblenden an, wenngleich der Thonerdegehalt eher an Aegirin erinnert. Die Differenz mit der Hornblende zeigt sich im Verhältniss $\ddot{R} : R$, ferner im Kalkgehalt. Die Formel führt auch hier zu keinem übereinstimmenden Resultat; corrigirt man das Sauerstoffverhältniss zu $34 : 3 : 15$, so erhält man die Formel $R. R_{15} Si_{17} O_{32}$, welche man sich als Verbindung eines Zweidrittelsilikates ($R Si_2 O_7$) und Bisilikates $15 (R Si O_3)$ constituirt denken könnte.

Was die Ausführung der Analyse anbelangt, so will ich hinzufügen, dass die Bestimmung des Eisenoxyduls derart durchgeführt wurde, dass das feingepulverte Mineral einige Augenblicke mit Fluorammonium und Salzsäure gekocht, dann die Flüssigkeit stark verdünnt und titrit wurde. Die Zerlegung unter erhöhtem Druck mit Schwefelsäure geht bei diesem Mineral langsam von Statten. Die Alkalien wurden getrennt und beide direkt bestimmt. — Das Wasser bestimmte ich als Glühverlust im Kohlensäurestrom, da ich zur direkten Bestimmung wenig Substanz hatte.

Die weiteren isolirten Bestandtheile der oben erwähnten Felsart habe ich jetzt in Arbeit und behalte mir vor, Weiteres über sie mitzutheilen.

Prag, im October 1873.

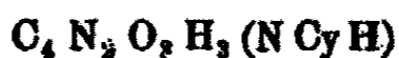
848. E. Mulder: Ueber die Synthese von Harnsäure und über Isoharnsäure.

(Eingegangen am 28. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

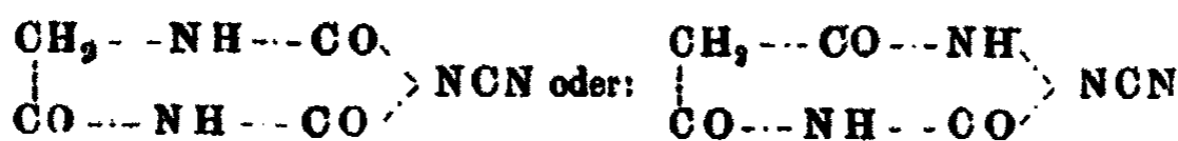
Wöhler und Liebig¹⁾ waren die ersten Chemiker, welche zur Synthese von Harnsäure Cyansäure auf Uramil einwirken liessen. Baeyer²⁾ ging aus von Kaliumcyanat und bekam bei Einwirkung auf Uramil keine Harnsäure, sondern einen von ihm Pseudo-Harnsäure genannten Körper:



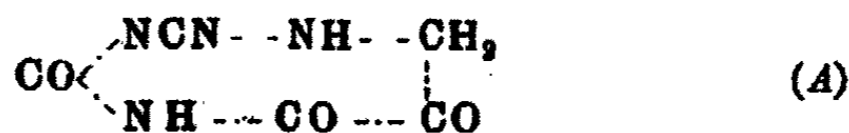
Die Säure ist also $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_4$ und enthält demnach H_2O mehr, wie Harnsäure $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_3$. Später sind, so weit mir bekannt ist, keine Untersuchungen in dieser Richtung mehr publicirt. Es sind jedoch viele Hypothesen über die Structur von Harnsäure gegeben. Schon Baeyer³⁾ nannte Harnsäure: Tartronicyanamid:



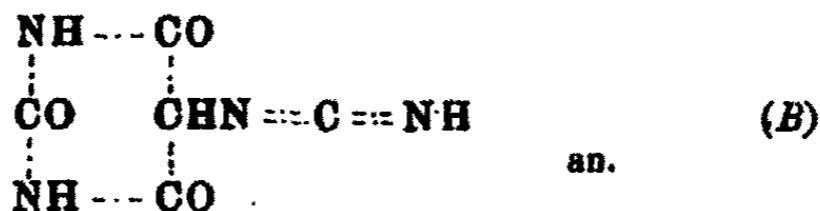
(hierüber später). Strecker⁴⁾ gab anfangs die Formel:



und später:⁵⁾



Erlenmeyer⁶⁾ nimmt die Structurformel:



¹⁾ Ann. Ch. u. Ph. 26, 284.

²⁾ Ann. Ch. u. Ph. 127, 3.

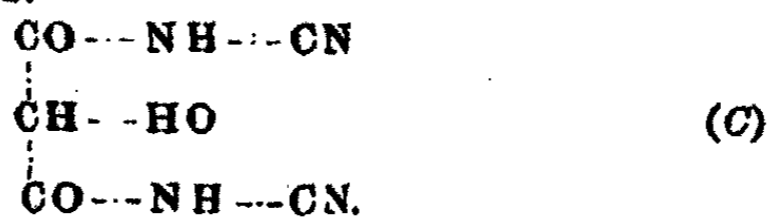
³⁾ l. c. 285.

⁴⁾ Z. f. Ch. XI, 364.

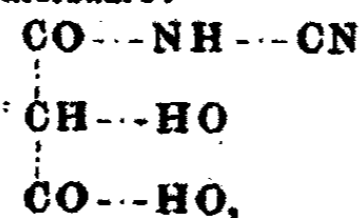
⁵⁾ Lehrb. d. org. Ch. 1867, 800.

⁶⁾ Z. f. Ch. XII, 176.

Für Kolbe ¹⁾ ist Harnsäure ein Derivat von Oxymalonamid und wohl: Oxymalonycyanamid:



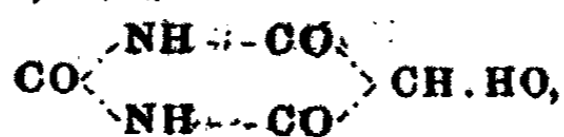
Nach Kolbe ist Dialursäure:



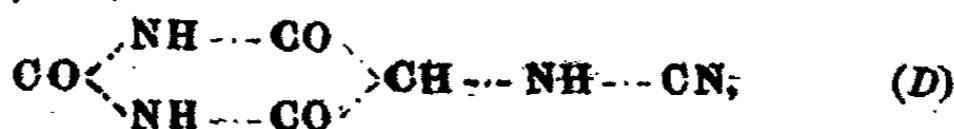
nämlich: Oxymalonycyanaminsäure.

Harnsäure ist also nach diesem Chemiker das Cyanamid von Dialursäure.

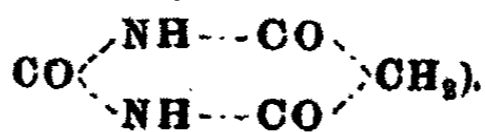
Nimmt man für Dialursäure die Formel, welche die Chemiker anzunehmen pflegen, nämlich:



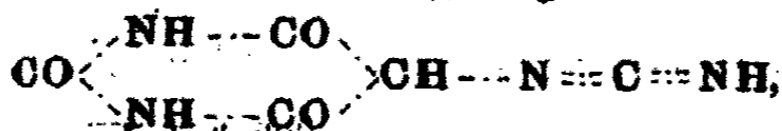
dann ist das Cyanamid dieser Säure:



die früher von mir adoptirte Formel ²⁾. Nach *D* ist also Harnsäure dialursaures Cyanamid oder Cyanamidobarbitursäure (Barbitursäure ist



Nimmt man für Cyanamid nicht die Structurformel: $\text{NH}_2 \cdots \text{CN}$, sondern: $\text{NH} = \text{C} = \text{NH}$ (Carbodiimid), so geht Formel *D* über in:

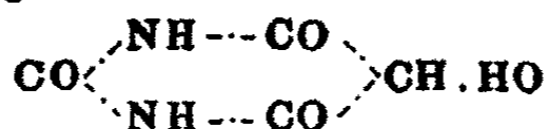


also in die Formel *B* von Erlenmeyer.

Baeyer (l. c.) nannte Harnsäure: Tartronycyanamid:



Da Dialursäure angesehen werden kann als Tartronylharnstoff:



¹⁾ J. f. pr. Ch. N. F. 1, 184.

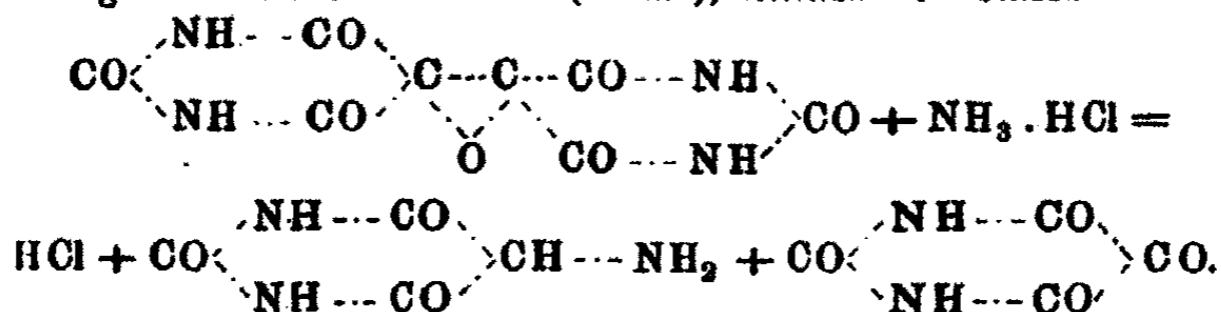
²⁾ Scheikundige Aanteekeningen uitgegeven door E. M. II, 81.

(Tartronyl = CO . CO . CH . HO), so folgt, dass in der jetzt gebräuchlichen chemischen Ausdrucksweise nach Baeyer Harnsäure so zu bezeichnen ist, wie in *D*.

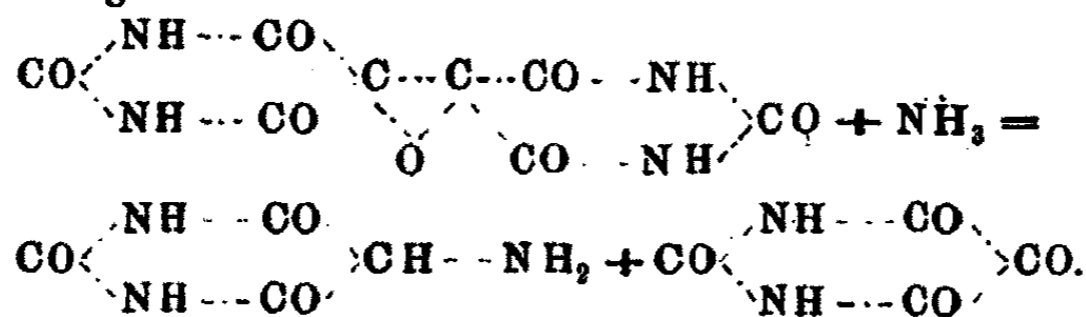
Hauptsächlich hat man die vier Structurformeln *A*, *B*, *C* und *D*.

Mit Rücksicht auf die Zerlegung von Harnsäure durch Salpetersäure in Dialursäure (die zu Alloxantin oder Alloxan oxydirt wird) und Harnstoff bekommen die Formeln *B* und *D* grosse Wahrscheinlichkeit. Durch diese Formeln scheinen die bekannten Thatsachen erklärt zu sein. Die grosse Stabilität von Harnsäure gegenüber Alkalien ist auch vielleicht wenig befremdend, da Harnsäure nach *D* als Cyanamidobarbitursäure angesehen werden kann, während Formel *B* nur eine geringe Modification enthält. Die bekannten Thatsachen sprechen, wie es scheint, mehr für Formel *B* und *D*, wie für *A*, welche weniger einfach ist, in so weit es sehr schwer sein dürfte, solche Kette synthetisch zu erhalten; jedenfalls muss man einen Anfang machen mit der Synthese einer Combination nach *B* und *D*.

Wie bekannt giebt Alloxantin beim Erhitzen in wässriger Auflösung mit Salmiak Dialuramid (Uramil), Alloxan und Salzsäure:

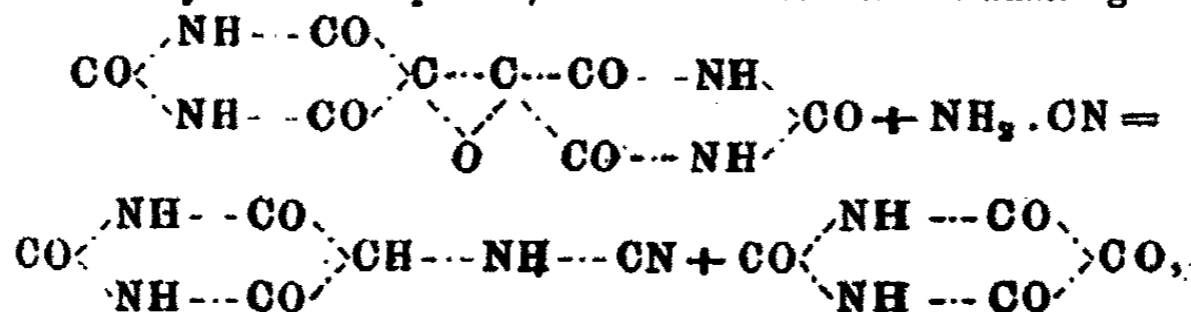


Da Salzsäure nicht an der Reaction Theil nimmt, wird also die Gleichung:



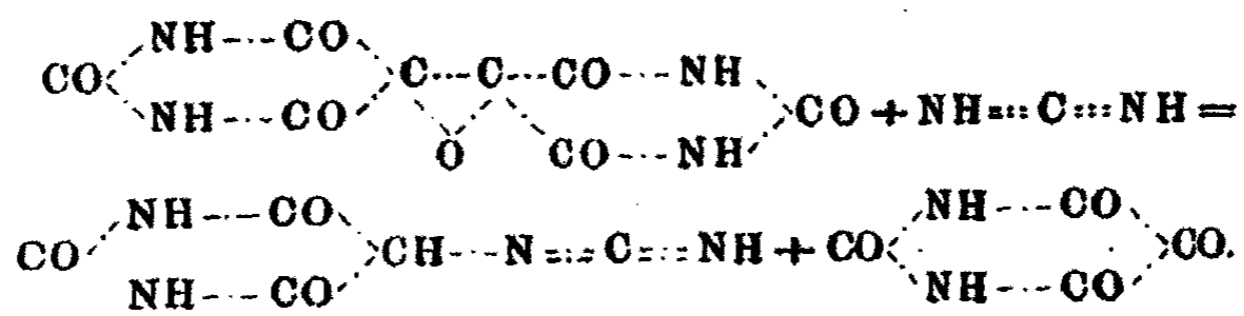
Bei dieser Reaction wird Salmiak und kein freies Ammoniak genommen, weil dieses störend auf Alloxan durch die Bildung von Mycomelinsäurem Ammoniak einwirkt.

Ist Cyanamid $\text{NH}_2 \cdot \text{CN}$, so könnte dies mit Alloxantin geben:



also eine Combination von der Formel *D*.

Ist dagegen Cyanamid: $\text{NH}::\text{C}::\text{NH}$ (Carbodiimid), so wäre:



Cyanamid (Carbodiimid) besitzt keine alkalische Reaction, ist also eine schwache Base, und Gefahr für eine secundäre Einwirkung auf Alloxan schien nicht zu befürchten zu sein. Das Cyanamid war mit Sorgfalt durch Einwirkung von Ammoniakgas auf eine ätherische Auflösung von Bromcyan hergestellt. Alloxantin war bereitet durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf reines Alloxan. Zwei Gramm Alloxantin wurden in einem Kolben in möglichst wenig Wasser durch Kochen aufgelöst und ein Gramm in wenig Wasser aufgelöstes Cyanamid hinzugefügt und stark gekocht. Bald wird ein schweres Pulver abgesetzt, das an Harnsäure erinnert und bei längerem Kochen sich nicht vermehrt. Es wurde warm filtrirt, gewaschen und getrocknet.

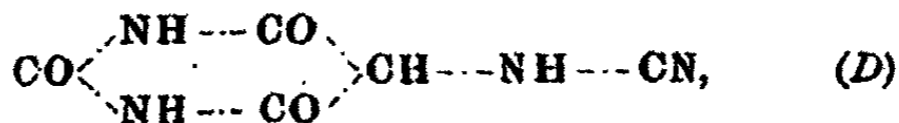
Die Analyse ergab:

	Die Formeln A, B, C und D fordern:	Uramil $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3$ fordert:
Kohlenstoff	35.7	33.5
Wasserstoff	2.6	3.4
Stickstoff	33.1	29.3

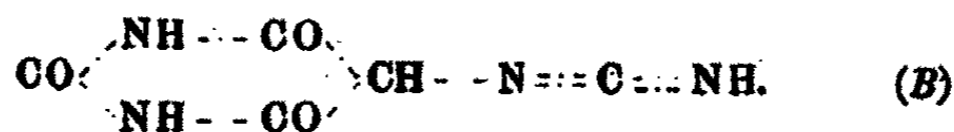
Die 2 Gramm Alloxantin gaben ungefähr 0.7 Gramm dieses Körpers. Bei einer zweiten Bereitung gaben sechs Gramm Alloxantin mit drei Gramm Cyanamid ungefähr 2 Gramm.

In der Mutterlauge war noch Cyanamid; Silbernitrat und Ammoniak gaben nämlich einen gelben Niederschlag (unauflöslich in Ammoniak). Daraus folgt zugleich, dass das Alloxantin zerlegt war; andernfalls müsste auch Silber ausgeschieden worden sein. Mit Schwefelwasserstoff wurde Schwefel abgeschieden, das Filtrat ergab mit Ferrichlorid und Ammoniak die Reaction auf Alloxantin; also war Alloxan vorhanden.

Beim Kochen der Mutterlauge mit einer neuen Quantität Alloxantin wurde von unserer Verbindung wieder ausgeschieden. Die Analyse und die Reactionen machen es höchst wahrscheinlich, dass Cyanamid auf Alloxantin dem Ammoniak analog einwirkt, und dass unsere Verbindung, welche ich vorläufig Isoharnsäure nennen will, wenn man für Cyanamid die Formel $\text{NH}_2 \cdot \text{CN}$ nimmt, ist:



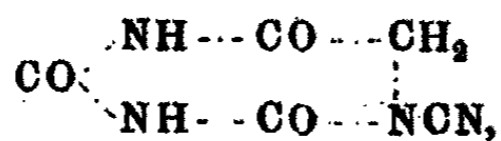
oder, wenn man das sogenannte Cyanamid als: $\text{NH} \cdots \text{C} \equiv \text{NH}$ (Carbodiimid) auffasst:



Ungefähr 2 Gramme Isoharnsäure wurden in verdünnter Potaschelauge aufgelöst und Salzsäure hinzugefügt. Es entstand ein gallertartiger Niederschlag, wie es bei der Fällung einer Lösung von Harnsäure in Potasche mit dieser Säure der Fall ist. Ein Ueberschuss von Salzsäure und Erwärmung machten jedoch den Niederschlag, wie es schien, nicht krystallinisch. Die Lösung von Isoharnsäure in Potasche giebt mit Silbernitrat sogleich einen schwarzen Niederschlag, wie Harnsäure. Isoharnsäure besitzt, wie Harnsäure, eine schwachsaure Reaction, wahrzunehmen nach dem Kochen mit Wasser, worin sie, wie Harnsäure, beinahe unlöslich ist.

Wenn unsere Verbindung, obwohl der Harnsäure sehr nahe stehend, keine Harnsäure ist, wie auch aus Reactionen hervorzugehen scheint, welche ich beobachtete, jedoch vor der Mittheilung noch mit grösseren Quantitäten wiederholen will, so scheint angenommen werden zu müssen, dass Harnsäure eine geschlossene Kette bildet, und das scharfe Auge von Strecker dürfte dann auch diesen Körper in der Hauptsache durchdrungen haben.

Tritt das Wasserstoffatom der Seitenkette (nach Formel *D* und *B*) in Verbindung mit CH , so bekommt man:



und dieses ist dann vielleicht die Structurformel der Harnsäure.

Das Studium der Isoharnsäure soll fortgesetzt werden. Ich bin augenblicklich hauptsächlich beschäftigt, auch das Verhalten der Hydriilsäure zum Cyanamid zu studiren.

Utrecht, 21. Oktober 1873.

344. S. Grucarevic und V. Merz: Ketone aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und Säurechloriden.

(Eingegangen am 24. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Der Eine von uns hat früher zusammen mit Hrn. Kollari geseigt¹⁾, dass aromatische Säuren und Kohlenwasserstoffe, wenn sie mit wasserentziehenden Agentien erhitzt werden, direct Ketone liefern. Diese Reaction legte Versuche nahe, um Ketone auch aus Säurechloriden und Kohlenwasserstoffen zu erhalten. Da eine directe Wechselwirkung nicht stattfindet, so bot nach den vorliegenden Erfahrungen u. a. Aussicht auf Erfolg das Inspielziehen einer fremden Reaction, um vielleicht so durch chemischen Anstoss den erwünschten Process herbeizuführen.

Zunächst gelegen war die Erprobung des von Zincke für die Synthese von aromatischen Kohlenwasserstoffen gefundenen Verfahrens²⁾. Wir haben in der That durch Erhitzen von aromatischen Kohlenwasserstoffen und Säurechloriden zusammen mit Metallen verschiedene Ketone erhalten und in diesen Ber. VI, 60 eine erste Notiz gegeben. Zincke theilte hierauf mit³⁾, dass er solche Versuche mit Benzol, Toluol und Chlorbenzoyl angestellt habe; indessen war hier das Resultat ein nur wenig günstiges.

Wir lassen unsere Versuche folgen.

α - und β -Naphtylphenylketon.

Erhitzt man Chlorbenzoyl und Naphtalin mit Zink, so beginnt um etwa 170—180° eine lebhafte Gasentwicklung; bald entweichen Ströme von Salzsäure; die zunächst helle Reactionsmasse dunkelt rasch und wird in kurzer Zeit fast undurchsichtig. Wurden nicht grosse Quanta genommen, so ist die Reaction nach etwa 30—40 Minuten vollendet; die Chlorwasserstoffentwicklung hat dann aufgehört, der stechende Chlorbenzoylgeruch ist verschwunden und durch einen mehr oder minder bittermandelölartigen Geruch ersetzt worden. Erkalte bildet die Reactionsmasse ein zähflüssiges Oel, welches, wenn nicht viel überschüssiges Naphtalin da ist, erst nach langer Zeit erstarrt. Die Reactionsmasse wurde, behufs der Verarbeitung auf Keton, ohne weiteres destillirt. Zuerst versiedete das überschüssige Naphtalin, oberhalb 300° folgte ein röthlichgelbes, nach bitterm Mandeln riechendes Oel, zuletzt entwichen gelbe empyreumatische Dämpfe und hinterblieb kohligter Rückstand.

Das vorerwähnte Oel fängt gewöhnlich erst nach einigen Tagen zu krystallisiren an; schliesslich erstarrt es fast vollständig. Man

¹⁾ Diese Ber. VI, 536.

²⁾ Diese Ber. IV, 298. Ann. Chem. u. Pharm. 159, 367.

³⁾ Diese Ber. VI, 137.

braucht indessen nicht so lange zu warten. Das Oel wird ohne weiteres in Aether gelöst und dann Weingeist zugesetzt; beim Abdunsten entstehen feste Krusten aus dicken, mit Flächen der Pyramidenzone combinirten Prismen, welche so eingezwängt sind, dass Bechergläser nicht sekten reissen. Die ersten Mutterlaugen von den Prismen geben wieder solche Krystalle, die spätern überdies feine Nadeln, die letzten auch ölige Theile, welche jedoch nach und nach erstarren; ihre Lösung in Aether-Weingeist liefert neue Krystallisationen — gewöhnlich Mischungen von Nadeln und Prismen.

Die Prismen überwiegen bei weitem, weshalb die ersten Krystallisationen nur aus ihnen bestehen. Uebrigens zeigen die Prismen einen Stich in's Gelbliche oder Grauliche, der einem auch wiederholten Umkrystallisiren nicht leicht vollständig weicht; schliesslich muss destillirt werden. Man erhält derart ein fast farbloses Oel, welches einige Zeit flüssig bleibt, dann aber unter Bildung weisser Warzen erstarrt.

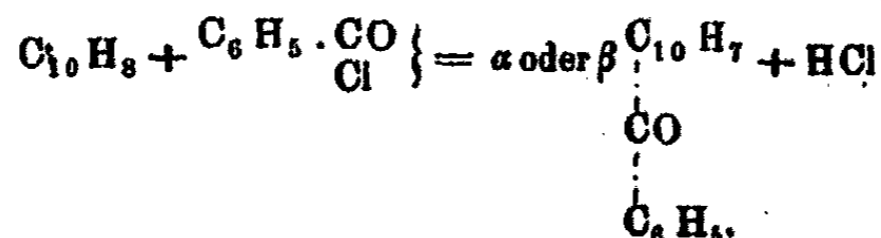
Werden die Warzen in Aether-Weingeist gelöst, so krystallisiren beim Abdunsten farblose Prismen, welche mit dem in diesen Ber. VI, 541 geschilderten α -Naphtylphenylketon, $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, durchaus übereinstimmen. Schmelzpunkt beiderseits 75.5° .

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	87.51	87.98
Wasserstoff	5.44	5.17

Die von den spätern Mutterlaugen neben den Prismen abgeschiedenen Nadeln lassen sich durch Absieben, dann durch Umkrystallisiren, wenn auch nur mühsam, rein erhalten. Sie zeigten alle Eigenthümlichkeiten des β -Naphtylphenylketons. Schmelzpunkt, wie normal, 82° .

	Gefunden.
Kohlenstoff	87.33
Wasserstoff	5.22

Das Chlorbenzoyl liefert also mit Naphtalin, ebenso wie die Benzoesäure, beide theoretisch denkbare Naphtylphenylketone — ein Unterschied ist insofern vorhanden, als weniger β -Verbindung entsteht:



Die Ausbeute an Ketonen aus Chlorbenzoyl und Naphtalin hängt besonders von der Menge des angewandten Zinks ab. War die Menge irgendwie beträchtlich, so wird die Reaction ungemein stürmisch, die Reaktionsmasse liefert nur wenig Destillat, dagegen viel kohligen Rückstand; auch will das Destillat kaum krystallisiren, und ist die Ausbeute

an Keton eine überhaupt sehr schlechte. Bei wenig Zink sind die Resultate günstiger. Am besten wird die Naphtalin-Chlorbenzoylmischung zunächst in's Sieden gebracht, worauf man ein Paar linsengrosse Zinkfragmente einwirft oder auch einen kurzen feinen Zinkstreifen an einem Kupferdraht einführt. Unter solchen Umständen ist die Reaction zwar lebhaft, doch nicht stürmisch; bei der Destillation bleibt fast kein Rückstand; auch krystallisirt man das ölige Destillat aus Aether-Weingeist leicht und sehr reichlich.

Die Ausbeute an oberhalb 300° destillirtem Oel betrug mehr als das Gewicht vom angewandten Chlorbenzoyl. Derart gaben 50 Grm. Chlorbenzoyl bei überschüssigem Naphtalin 60 Grm. Oel, 100 Grm. c. p. 120 Grm., 200 Grm. 230 Grm. Oel u. s. w. — Die Zusammensetzung des Oels war annähernd diejenige eines Naphtylphenylketons. Gefunden 87.08 und 5.29 Proc. Kohlenstoff und Wasserstoff, ber. 87.93 und 5.17 pCt. Es entstehen also circa 70 Proc. von der theoretischen Ketonmenge; daraus erhält man etwa die Hälfte an reinem α -Keton.

Wir wollen noch erwähnen, dass ganz ähnliche Resultate, wie mit Zink, auch mit Eisen erzielt werden.

Da der Wasserstoff in der Naphtalinreihe verhältnissmässig leicht ersetzbar ist, so war eine directe Wechselwirkung von Chlorbenzoyl und Naphtalin nicht undenkbar. Ein erster Versuch fiel negativ aus, bei einem zweiten Versuche unter etwas andern Umständen und mit anderm Chlorbenzoyl erfolgte eine lebhafte Wechselwirkung. Es zeigte sich bald, dass das letztere Chlorbenzoyl etwas Benzoesäure und von einer Phosphorverbindung enthielt. Reines Chlorbenzoyl wirkt auch bei stundenlangem Sieden auf Naphtalin nicht ein; gleich unwirksam ist Chlorbenzoyl, das nur Benzoesäure oder nur fünffach Chlorphosphor enthält; sind aber die beiden Körper gleichzeitig vorhanden, so erfolgt beim Erhitzen eine lebhafte Reaction und entweicht viel Chlorwasserstoff. Aus der Reactionsmasse wurde nach demselben Verfahren wie früher namentlich viel α -Naphtylphenylketon erhalten. Schmelzpunkt 75,5°.

	Gefunden.
Kohlenstoff	87.85
Wasserstoff	5.46.

Es veranlasst also auch hier ein chemischer Act — wahrscheinlich die Bildung von Chlorbenzoyl und Phosphoroxychlorid — einen zweiten Act, die Ketonsynthese.

Die Ausbeute an Keton ist abermals insbesondere abhängig von der Menge der inducirenden Agentien. Hat man verhältnissmässig viel Benzoesäure und fünffach Chlorphosphor genommen (immerhin

noch sehr geringe Mengen), so verläuft die Reaction rasch und stürmisch; bei der Destillation bleibt massenhaft kohliges Rückstand und wird nur wenig öliges Destillat erhalten, das wiederum bios sehr schwierig krystallisirt. Setzt man dagegen zur siedenden Naphtalin-Chlorbenzoylmischung kaum mehr als Spuren von fünffach Chlorphosphor und Benzoesäure, so geht die Reaction resp. Salzsäureentwicklung langsam vor sich; sie muss 1 bis 2 mal durch neue Spuren der genannten beiden Stoffe wieder aufgefrischt werden und ist, wenn man die rechten Verhältnisse getroffen hat, erst nach 8 bis 10 Stunden vollendet (Bittermandelölgeruch). Derart wird die Ausbeute an Keton eine recht ergiebige. Beispielsweise geben 40 Grm. Chlorbenzoyl und 50 Grm. Naphtalin (starker Ueberchuss) circa 54 Grm. öliges Destillat von annähernd der Zusammensetzung des Naphtylphenylketons; aus dem Oel wurden 26 Grm. reines α -Keton gewonnen.

Das α -Naphtylphenylketon dürfte wohl das am leichtesten erhältliche aromatische Keton sein.

α -Dinaphtylketon.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde α -Chlornaphtoyl mit überschüssigem Naphtalin in's Sieden gebracht, dann ein ganz feiner Zinkstreifen eingeführt. Ueberschüssiges Zink ist hier wo möglich noch schädlicher, wie bei der Darstellung der Naphtylphenylketone. Bald entwich sehr reichlich Salzsäure; nach etwa $\frac{1}{4}$ bis $1\frac{1}{4}$ Stunden war aller stechende Geruch verschwunden und die Reaction vollendet. Die Reactionsmasse wurde destillirt; sie entliess zunächst das unveränderte Naphtalin, weit oberhalb 300° folgte ein braunes Oel, welches bald sehr zähe wurde und nach einiger Zeit zur grauen krystallinischen Masse erstarrte. Auf 40 Gramm α -Chlornaphtoyl wurden beispielsweise 31 Grm. solchen Destillats erhalten. In der Retorte blieb stets ziemlich viel kohliges Rückstand. Die graue Masse wurde in wenig warmem Chloroform gelöst, dann überflüssiger Aether-Weingeist zugesetzt; bald entstand eine cohärente Krystallisation von kleinen gelblichgrauen, durch Pyramidenflächen zugespitzten Prismen. Aus der Mutterlauge der Prismen schossen wieder solche Krystalle an, daneben erschienen, und zwar zum Theil in die Hauptkrystalle eingebettet, röthliche Schüppchen; die letzten Mutterlaugen secernirten dunkle harzige Substanz. Die Schüppchen lassen sich durch Abschleimmen zum Theil entfernen, ihre völlige Beseitigung durch Umkrystallisiren gelingt nur schwierig. In der ersten resp. Hauptkrystallisation kommen die Schüppchen in der Regel nicht vor.

Die oben erwähnten gelblichgrauen Prismen, das Hauptprodukt der Reaction, wurden durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether-Weingeist, schliesslich aus Weingeist farblos und rein erhalten. Sie schmolzen wie das in diesen Ber. VI, 544 beschriebene α -Dinaphtyl-

keton, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_{10}H_7$, bei 135° ; überhaupt waren die Eigenschaften und auch die Zusammensetzung dieselben.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	89.06	89.36
Wasserstoff	5.21	4.96

Die Ausbeute an α -Dinaphtylketon ist zwar nicht gross, aber immerhin beträchtlicher, wie bei der Darstellung aus α -Naphtoesäure und Naphtalin. Es wurde etwa $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{4}$ vom Gewicht des angewandten α -Chlornaphtoyls an reinem Keton gewonnen.

β -Dinaphtylketon.

Das Keton wurde durch Erhitzen von Naphtalin mit β -Chlornaphtoyl¹⁾ und ganz wenig Zink bereitet. Aus der Reaktionsmasse erhält man bei der Destillation viel hochsiedendes bräunliches Oel, welches rasch erstarrt; in der Retorte blieb nur wenig Kohle. Das Destillat wurde in etwas heissem Chloroform gelöst, dann mit überschüssigem Aether versetzt; bald erfolgte eine sehr reichliche scheinbar blätterige Krystallisation. Die Krystalle wurden von der dunklen Mutterlauge durch Auswaschen mit kaltem Aether befreit und waren von vornherein so gut wie ganz weiss. Bei ihrem Umkrystallisiren aus Chloroform und Aether erschienen zuerst mehr nadlige, dann blätterige Formen. Um die Blätter und Nadeln zu trennen, wurde filtrirt, sobald die zweite Krystallisation anzufangen schien, und dann gesondert umkrystallisirt. Wir erhielten derart als weniger löslichen Theil hübsche, weisse, lebhaft glänzende Blättchen, andererseits feine weisse Nadeln. Die Blättchen schmolzen bei constant 164.5 bis 165° , die Nadeln bei 125.5° . Präparate verschiedener Darstellung lieferten dasselbe Ergebniss. Beide Arten von Krystallen hatten die Zusammensetzung eines Dinaphtylketons, $C_{21}H_{14}O$ resp. $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_{10}H_7$.

Gefunden a) für die Blättchen, b) für die Nadeln:

	a.	b.	Berechnet.
Kohlenstoff	89.38	89.06	89.36
Wasserstoff	5.12	5.21	4.96

Die Nadeln, wie die Blättchen sind in Aether und Weingeist nur wenig löslich, am wenigsten jedoch die Blättchen; so verlangt ein Theil der erstern 267, der letztern 1250 Theile absoluten Alkohols von 19° zur Lösung; das beste Lösungsmittel ist Chloroform. Uebri-

¹⁾ Das bisher noch unbekanntes β -Chlornaphtoyl wird nach dem gewöhnlichen Verfahren durch Destillation der β -Naphtoesäure mit fünffach Chlorphosphor in fast theoretischer Menge erhalten. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, raucht an der Luft, schmilzt leicht und erstarrt beim Erkalten unter Bildung langer, weisser Nadeln. Nähere Mittheilungen sollen anlässlich einer vergleichenden Untersuchung von Derivaten der α - und β -Naphtoesäure gemacht werden.

gens sind die Nadeln und Blättchen geruchlos, nahezu geschmacklos und unzersetzt flüchtig.

Nach den verschiedenen Eigenschaften, namentlich den Schmelzpunkten und Löslichkeitsverhältnissen, zu schliessen, ist das Vorliegen von 2 isomeren Ketonen wohl unzweifelhaft. Das blätterige Keton tritt nur sehr untergeordnet auf¹⁾.

Die Ausbeute an Dinaphtylketonen überhaupt ist eine recht erhebliche. Sie beträgt circa $\frac{1}{2}$ vom Gewicht des angewandten β -Chlornaphtoyls.

Diphenylketon.

Benzol, welchem etwas Zink zugefügt worden ist, wird beim Kochen mit Chlorbenzoyl noch kaum angegriffen. Auch bei 180 bis 200° ist die Reaction nur träge und selbst nach mehreren Stunden keineswegs vollendet. Beim zeitweisen Oeffnen des Glasrohrs entwich ziemlich reichlich Chlorwasserstoff. Die dunkle zähe Reactionsmasse wurde in Benzol gelöst (viel kohlige Substanz im Rückstand), worauf man, um unverändertes Säurechlorür zu entfernen, mit Natronlauge durchschüttelte und schliesslich nach Verjagung des Benzols destillirte. Um 300° versiedete ein etwas röhliches, wohlriechendes Oel; was zurückblieb, ein schwarzes Liquidum, verkohlte bei höherer Temperatur vollständig. Das Oel verwandelte sich nach einiger Zeit in eine feste Masse; diese wurde mit Ligroin zerrührt und ausgewaschen, dann umkrystallisirt. Hierbei entstanden Prismen, welche alle Eigenschaften (Schmelzp. 49°) und die Zusammensetzung des Diphenylketons, $C_{18}H_{10}O$, hatten.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	85.25	85.71
Wasserstoff	5.48	5.49

Die Ausbeute an Diphenylketon betrug nur wenige Proc. der theoretischen Menge.

Tolylphenylketon.

Chlorbenzoyl und siedendes Toluol wirken, wenn Zink zugesetzt wird, langsam auf einander ein. Man operirt übrigens am besten wie

¹⁾ Da das Reactionsprodukt des β -Chlornaphtoyls mit Naphtalin beim fractionirten Krystallisiren 2 isomere Ketone liefert, so haben wir auch das scheinbar einheitliche Keton aus β -Naphtosäure und Naphtalin (diese Ber. VI, 545) in derselben Weise behandelt. Derart gelang schliesslich, was durch einfaches Umkrystallisiren nicht erreicht wird, die Abscheidung von einigen Blättchen, welche bei constant 164.5° schmolzen, während die nadlige Hauptmasse bei 123.5° flüssig wurde. Letzterer Schmelzpunkt liegt zwar um 2° tiefer, wie derjenige des nadligen Ketons aus β -Chlornaphtoyl und Naphtalin (125.5°); indessen ist bei sonst gleichen Eigenschaften an der Identität nicht zu zweifeln. Das blätterige Keton entsteht übrigens hier noch weit später, wie bei der Reaction des β -Chlornaphtoyls und Naphtalins.

beim Benzol bei höherer Temperatur und hält überhaupt dasselbe Verfahren ein. Die Reaktionsmasse lieferte beim Erhitzen ein etwas oberhalb 300° versiedendes röthliches Oel, später entsteht viel Kohle. Das Oel blieb für sich flüssig, secernirte jedoch auf Zusatz von einem Stäubchen p-Tolylphenylketon lange feine Prismen, welche aus Ligroin reinkrystallisirt werden. Die Krystalle hatten alle Eigenschaften und auch die Zusammensetzung des p-Tolylphenylketons, $C_{14}H_{12}O$.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	85.85	85.71
Wasserstoff	6.35	6.12

Auch hier ist die Ausbeute an Keton eine nur geringe.

Cymylphenylketon

wurde durch Erhitzen von Kamphercymol, Chlorbenzoyl und etwas Zink unter Rückfluss dargestellt. Die Reaction war nach einigen Stunden vorüber. Aus der wie üblich vorbereiteten Reaktionsmasse wurde das Keton abdestillirt (viel kohlige Rückstände), dann durch fractionirte Destillation gereinigt. Es bildete eine schwach gelbliche, um etwa 340° versiedende Flüssigkeit vom angenehmen Geruch des Ketons aus Benzoesäure und Kamphercymol. Die Analyse führte zur Formel $C_{17}H_{16}O$, resp. $C_{10}H_{13} \cdot CO \cdot C_6H_5$.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	85.80	85.71
Wasserstoff	7.61	7.56

Die Ausbeute an Cymylphenylketon ist zwar nicht beträchtlich, doch verhältnissmässig grösser, wie bei den zwei zuvor beschriebenen Ketonen.

Gelegentlich sei hier einiger Versuche gedacht über das Verhalten vom Chloracetyl zum Benzol und Naphtalin, wenn Zink zugezogen und bei höherer Temperatur operirt wird. Die Reaction ist beim Benzol wie beim Naphtalin selbst bei $180-200^{\circ}$ eine lässige; es entsteht viel kohlige Substanz. Mit den Reaktionsmassen wurde wie üblich verfahren. Beide lieferten beim Destilliren geringe Quanta eines gelblichen Oels, welches einerseits gegen 200° , anderseits, beim Naphtalin, um 300° versiedete. Eine genügende Fractionirung war wegen zu geringer Mengen nicht möglich; immerhin ergaben 2 Analysen annähernd zum Methylphenyl- und Methylnaphtylketon stimmende Werthe. Ein wenngleich sehr kleiner Theil des Chloracetyls setzt sich mit dem Benzol und Naphtalin um, unter Bildung von Keton und Chlorwasserstoff.

Die angeführten Synthesen zeigen, dass Säurechloride, unter dem Impuls gewisser chemischer Reactionen, auf manche Kohlenwasserstoffe so einwirken, wie sonst auf die Alkohole; hier entstehen die zusammengesetzten Aether, dort Ketone. Dies Verhalten dürfte zu wohl mancher Ketonsynthese verworther werden. Ein grösseres Interesse bietet u. a. auch die Prüfung mehrerer hochmolecularer Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe, da diese, wenn anders aus der Synthese der Anthracencarbonsäure unmittelbar aus Anthracen und Chlorkohlenoxyd¹⁾ geschlossen werden kann, besonders reactionsfähig sein dürften.

Wie die aromatischen Kohlenwasserstoffe werden übrigens durch Säurechloride auch Körper anderer Gruppen afficirt, z. B. das Phenol. Darüber eine vorläufige Mittheilung.

Benzoat des Benzoylphenols.

Wird eine Mischung von 1 Mol. Phenol und (nicht ganz) 2 Mol. Chlorbenzoyl erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entweicht (Phenylbenzoat), dann aber etwas Zink zugesetzt, so beginnt eine neue Salzsäureentwicklung. Nach ein Paar Stunden war auch der zweite Process vorüber und lag eine dunkle, zähflüssige Masse vor, welche nicht mehr stechend, sondern bittermandelölartig roch. Die Destillation der Masse gab zunächst etwas blättrig erstarrende Substanz; dann folgte gelbliches und ziemlich bewegliches, später dunkleres und weniger flüssiges Oel; zurück blieb etwas Kohle. Beispielsweise lieferten 30 Grm. Phenol und 90 Grm. Chlorbenzoyl 60 Grm. öliges Destillat. Das Oel erstarrte nach einiger Zeit wenigstens theilweise. Es wurde in Aether-Weingeist gelöst; beim Abdunsten krystallisirten Blättchen, welche mit etwas kaltem Aether abgewaschen und hierauf aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wurden. Aus der Mutterlauge von der ersten Krystallisation schossen wieder Blättchen an, dann folgte jedoch viel Oel.

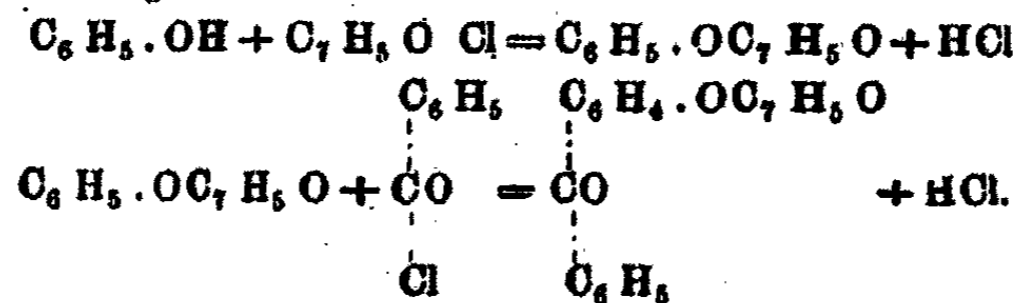
Die Zusammensetzung der Blättchen entsprach derjenigen des Benzoats eines benzoylirten Phenols,

$$\begin{array}{c} \text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{OC}_7 \text{H}_5 \text{O} \\ | \\ \text{C}_{20} \text{H}_{14} \text{O}_3 \text{ oder } \text{CO} \\ | \\ \text{C}_6 \text{H}_5. \end{array}$$

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	79.24	79.47
Wasserstoff	4.78	4.65

¹⁾ Graebe und Liebermann, Ann Chem. u. Pharm. 160, 121.

Offenbar gelten für die genetischen Beziehungen des Ketonbenzoats die Gleichungen:



Das reine Keton-Benzoat löst sich nur wenig in kaltem Weingeist und auch nicht leicht in Aether; aus siedendem Weingeist krystallisiert es in weissen, glänzenden Blättchen, in grössern Blättern aus Aether beim Abdunsten der Lösung. Die Krystalle schmelzen bei 112.5° , sind geruch- und geschmacklos. Durch weingeistige Kalilauge wird das Keton bei 100° zersetzt, wobei Benzoesäure und ein noch nicht näher untersuchter Körper, wahrscheinlich Benzoylphenol, entsteht.

Das Oel in der Mutterlauge vom krystallisirten Keton-Benzoat war gleich zusammengesetzt, wie dieses selbst. Gefunden 74.90 und 5.04 pCt. Kohlenstoff und Wasserstoff, berechnet a. a. O. Wahrscheinlich enthält das Oel, wenigstens nach Analogien zu schliessen, eine mit dem blätterigen Keton isomere und im reinen Zustande wohl feste Substanz. Näheres hierüber wird weiterer Untersuchung vorbehalten.

345. S. Gručarevic und V. Merz: Spaltung einiger Ketone durch Natronkalk.

(Eingegangen am 24. October; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

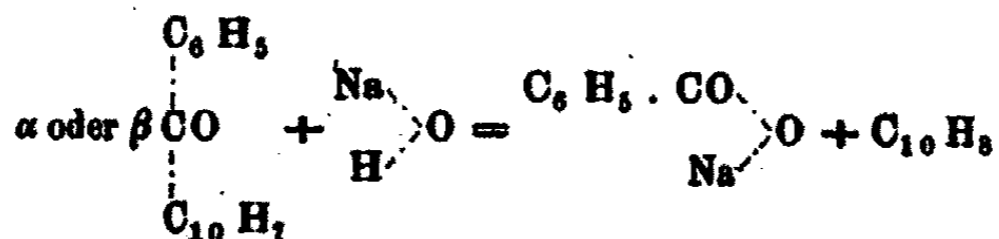
α -Naphtylphenylketon.

Das Keton wurde mit überschüssigem Natronkalk fein zerrieben, dann eingeschmolzen und während 8 Stunden auf circa 350° erhitzt. Nach dem Erkalten war das Glasrohr von naphthalinähnlichen Blättchen erfüllt. Die Blättchen konnten leicht gesammelt und durch Sublimation gereinigt werden. Sie schmolzen bei 81° , hatten den Geruch und auch sonst alle Eigenschaften des Naphtalins, wonach die Identität mit diesem zweifellos ist. Um auf die hiernach indicirte Benzoesäure zu prüfen, wurde der Natronkalk mit Wasser erschöpft, der Auszug stark eingengt, mit Salzsäure übersättigt (flockige Fällung), dann mit Aether ausgeschüttelt und dieser verdunstet. Es hinterblieb eine krystallinische Substanz, welche man aus siedendem Wasser umkrystallisirte, dann sublimirte. Dabei entstanden lange breite Nadeln; sie schmolzen bei 121° , hatten auch sonst die Eigenschaften der Benzoesäure und dieselbe Zusammensetzung. Gefunden 68.55 und 5.08 pCt. Kohlenstoff und Wasserstoff, ber. 68.85 und 4.92 pCt.

Ein Theil des Ketons war trotz des langen Erhitzens mit Natronkalk unverändert geblieben.

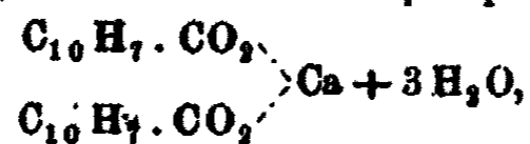
β -Naphtylphenylketon.

Es wurde mit diesem Keton in derselben Weise verfahren, wie mit der α -Verbindung. Auch hier ergaben sich als Spaltungsprodukte: Naphtalin und Benzoesäure. Schmelzpunkte 81° und 121° . Die isomeren Naphtylphenylketone werden demgemäss durchaus übereinstimmend zersetzt.



α -Dinaphtylketon.

Das Keton wurde wie üblich zersetzt. Nach dem Erhitzen war das Rohr von Naphtalinblättchen erfüllt, Schmelzpunkt 81° . Der wässrige Auszug vom Natronkalk lieferte mit überschüssiger Salzsäure weisse krystallinische Flocken; sie wurden aus siedendem Wasser umkrystallisirt und dabei in feinen Nadeln erhalten. Die Krystalle schmolzen ungleichmässig — selbst nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Ligroin. Dadurch war eine Mischung von Säuren — zunächst natürlich der beiden isomeren Naphtoesäuren — angedeutet. Das Calciumsalz der β -Naphtoesäure ist bekanntlich viel weniger löslich, wie das Salz der α -Säure. Dem entsprechend wurde das supponirte Säuregemisch in Ammoniak gelöst und in der Hitze mit Chlorcalcium versetzt. Beim Erkalten schossen büschlig gestellte lange Nadeln an, welche sich auch in kochendem Wasser nur schwierig lösten. Lufttrocken enthielt diese Verbindung 12.02 pCt. Wasser, scharf getrocknet 10.22 pCt. Calcium, während das Calcium- β -Naphtoat,

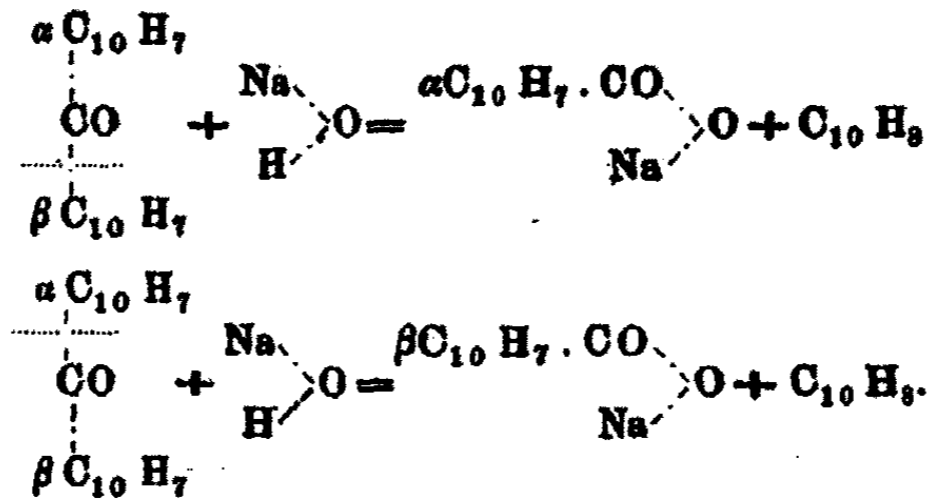


12.39, resp. 10.47 pCt. Wasser und Calcium verlangt. Die aus dem Calciumsalz abgeschiedene Säure schmolz bei constant 181.5° ; angegeben für β -Naphtoesäure 182° .

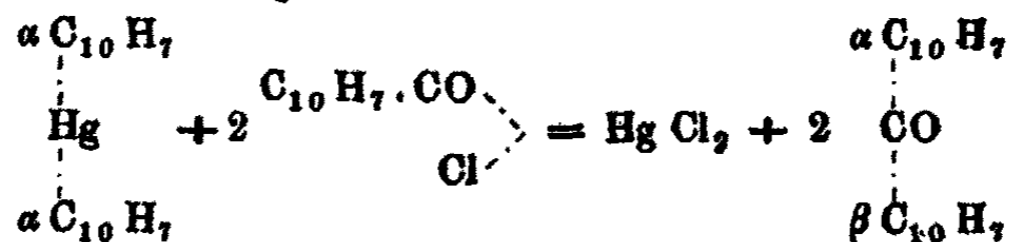
War auch α -Naphtoesäure entstanden, so musste sie in der ersten Mutterlauge vom β -Calciumsalz vorkommen. Zur Mutterlauge gesetzte Salzsäure veranlasste eine reichliche weisse Fällung, welche aus Ligroin mehrfach umkrystallisirt wurde und nun bei 159.5 — 160° schmolz, Schmelzpunkt der α -Naphtoesäure 160° — Wir haben noch das Silber-salz unserer Säure dargestellt (Aufnahme der Säure in überschüssigem Ammoniak, Entfernung des Ueberschusses über Schwefelsäure, Fällung

mit Silberlösung). Es ergab 39.00 pCt. Silber, berechnet für das Silber- α -Naphthoat, $C_{10}H_7 \cdot CO_2 Ag$, 38.71 pCt.

Die Spaltung des α -Dinaphthylketons mit Natronkalk liefert hier nach ausser Naphtalin sowohl α -, als β -Naphthoesäure; sie legt nahe, dass das sogenannte α -Keton eine α - β -Verbindung sein dürfte:



Um die Constitution der als α - β -Keton vermutheten Verbindung sicher zu stellen, haben wir sie aus Quecksilberdinaphthyl und β -Chlor-naphthoyl zu erhalten gesucht.



Quecksilberdinaphthyl und β -Chlor-naphthoyl wurden im Verhältniss von 1 und nicht ganz 2 Molekülen etwa 5 Stunden lang auf 170 bis 180° erhitzt; dabei entstand eine braune, nach Naphtalin riechende Masse. Sie wurde mit Natronlauge, dann mit Salzsäure ausgekocht, um Quecksilberverbindungen wegzuschaffen, und schliesslich destillirt. Hierbei resultirte ein röthlichbraunes, ziemlich zähes Oel, welches nach einiger Zeit zur grauen Masse erstarrte. Man löste die Substanz in etwas warmem Chloroform und versetzte hierauf mit Aether; bald schossen kleine, noch dunkle Prismen an, welche durch mehrfaches Umkrystallisiren entfärbt wurden. Die Krystalle schmolzen, wie das α -Dinaphthylketon bei 134.5–135°, hatten überhaupt alle seine Eigenschaften und auch dieselbe Zusammensetzung.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	88.90	89.36
Wasserstoff	5.04	4.96

Aus diesen Resultaten folgt, dass Quecksilberdinaphthyl und β -Chlor-naphthoyl im Sinne der vorangeführten Gleichung wechselwirken, dass ferner das sogenannte α -Dinaphthylketon die α - β -Verbindung ist.

β -Dinaphtylketon.

a) Bei 125.5° schmelzende Modification. Die Zersetzung mit Natronkalk wurde wie üblich vorgenommen. Sie lieferte Naphtalin (Schmelzp. 81°), ausserdem nur β -Naphtoesäure. Wir haben die Säure aus dem wässerigen Auszug vom Natronkalk durch Salzsäure abgeschieden und das charakteristische Calciumsalz dargestellt. Gefunden 11.88 und 10.57 pCt. Wasser und Calcium, ber. a. a. O. Das Calciumsalz und ebenso seine Mutterlaugen lieferten Säure, welche bei 182° schmolz, also reine β -Säure war. α -Säure ist nicht entstanden.

b) Bei 165° schmelzende Modification. Es konnte über nur wenig Substanz verfügt werden. Das Resultat war indessen wie oben. Naphtalin, Schmelzpunkt 81°, und β -Naphtoesäure, Schmelzpunkt 182°.

Der Theorie nach sind structurverschiedene β , und α - β -Dinaphtylketone nicht denkbar; trotzdem liefern Naphtalin- und β -Chlornaphtoyl zwei unter sich und vom vorerwähnten α - β -Dinaphtylketon verschiedene Ketone; hiernach scheint, wie beim Zincke'schen Diphenylketon, so auch hier, physikalische Isomerie vorzuliegen. Versuche zur Hebung einer solchen Isomerie sind indessen fruchtlos geblieben. Der Entscheid über die Art der Isomerie wird wohl durch Darstellung passender Derivate zu erlangen sein.

Zürich, Universitätslaboratorium, August 1873.

Correspondenzen.**346. V. v. Richter: Die Chemie auf der vierten russischen Naturforscherversammlung in Kasan.**

Am 20. August/1. September dieses Jahres wurde die vierte russische Naturforscherversammlung in der festlich geschmückten Aula der kaiserlichen Universität zu Kasan eröffnet. Ein gewagtes Unternehmen schien es zu sein, als die zuletzt im Jahre 1871 in Kiew versammelten russischen Naturforscher diese Stadt zu ihrem nächsten Versammlungsort erkoren. Bei der entlegenen Lage Kasans im äussersten Osten Europas, nahe der Grenze Asiens, mehrere Tagesreisen von allen Hauptcentren der Cultur und Wissenschaft in Russland entfernt, hiess es ein starkes Vertrauen in die Lebensfähigkeit und Anziehungskraft des jungen Instituts der Naturforscherversammlungen setzen und dem Eifer der Jünger der Wissenschaft manches Opfer zumuthen, als beschlossen wurde, die nächste Versammlung in Kasan abzuhalten. Wenn nun die weite Entfernung gar viele von dem Besuche Kasans abschrecken mochte, so versprach doch andererseits gerade die Reise dahin dem Reiselustigen gar viel des

Interessanten. Ging doch der Weg durch das so eigenartige, vielhundertthürmige Moskau nach Nischni-Nowgorod, dem grossen Waarenemporium zwischen Europa und Asien, wo die gerade stattfindende Messe Vertreter aller Völker zusammenführte, und weiter hinunter auf dem mächtigen Wolgastrome, der Pulsader des innern Verkehrs Russlands, auf dessen weiten, an den Mississippi erinnernden Fluthen über 600 Dampfschiffe den Verkehr zwischen Osten und Westen vermitteln. Und dann am Ziele Kasan, das geistige und industrielle Centrum des weiten Gebietes zwischen der Wolga und dem Ural, das unerschöpflich reich an Wald und fruchtbarem Getreideland, an Eisen, Kupfer, Steinsalz und anderen Mineralien, versehen mit ausgedehnten Wasserwegen, alle Bedingungen zur mächtigen Blüthe in sich trägt. War es doch interessant, hier, in der einstigen Hauptstadt eines grossen Tartarenreichs, den Einfluss der im Jahre 1804 gegründeten Universität auf die umwohnenden tartarischen und finnischen Völkerschaften zu beobachten, — erfreulich, die Keime einer beginnenden chemischen Grossindustrie wahrzunehmen.

Ausserdem aber gewährte Kasan für die chemische Section noch ein besonderes, sozusagen Familien-Interesse. Ist doch das Universitätslaboratorium von Kasan als die Wiege der russischen Chemie zu betrachten. Hier wirkte seit Anfang der dreissiger Jahre Claus, der Erforscher der Platinmetalle; ihm folgte Zinin und dann Butlerow. Diesen Koryphäen der Chemie entstammte dann eine ganze Schule junger Chemiker; ich nenne unter ihnen die bekannten Namen Markownikoff, Popoff und der Gebrüder C. und A. Saytzeff, von welchen Letzterer, als jetziger Professor der Chemie in Kasan, die wissenschaftliche Erbschaft und deren Pflichten angetreten hat.

Alle diese Verhältnisse mochten dazu beigetragen haben, dass die Versammlung in Kasan sich zu einer über alles Erwarteten zahlreichen und belebten gestaltete. Gegen 300 Naturforscher und Aerzte hatten ihre Namen in der Präsenzliste verzeichnet, von denen 28 auf die chemische Section kamen. Aber mehr, als äussere Umstände trugen zur Belebung und zum angenehmen Verlaufe der Versammlung die Liebenswürdigkeit und Gastfreundschaft der Universität und der Professoren, der Stadt und der Gesellschaft bei, die wetteifernd bestrebt waren, ihren Gästen den Aufenthalt so erfreulich als möglich zu gestalten.

Nach dem Eröffnungsacte, einer allgemeinen Sitzung und einem Festdiner, über welche Ihr Berichterstatter sich nicht weiter verbreiten darf, war der zweite Tag der Besichtigung der Museen, Cabinette und Laboratorien der Universität gewidmet. Professor A. Saytzeff führte die chemische Section in die festlich geschmückten Räume des chemischen Laboratoriums ein. Würdig seiner Geschichte ist das grosse, helle Laboratorium mit allen neuern Einrichtungen aufs Beste

und Praktischste versehen, dazu von einer Sauberkeit und Eleganz der inneren Einrichtung, wie sie wohl kaum von einem Laboratorium des Westens übertroffen wird. Hier nun fand die chemische Section, Dank der zuvorkommenden Liebenswürdigkeit des Einführenden, nicht nur Aufnahme für ihre officiellen Sitzungen, sondern auch ein freundliches Daheim an zwanglosen Vereinigungen bei geistigen und materiellen Genüssen.

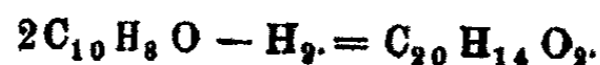
Unter den zum Vortrag gekommenen Mittheilungen und Verhandlungen mögen hier folgende Erwähnung finden.

Hr. Prof. Borodin berichtete über mehrere theils von ihm, theils von seinen Schülern, den HHrn. Lobanoff, Schalfejeff, Dianin und Golubeff ausgeführten Untersuchungen.

Hr. Lobanoff hat die Jodderivate des Phenols untersucht. Die nach der Methode von Körner dargestellten Jodphenole konnten durch wiederholtes Fällen aus der alkalischen Lösung nicht gereinigt werden, und gab das Produkt bei -23° C. nur Spuren von Krystallisation. Geeigneter erwies sich zur Trennung der Jodphenole die Destillation derselben mit Wasserdämpfen. Hierbei geht zuerst das flüssige Jodphenol (Metajodphenol von Körner) über, dann das feste (Orthojodphenol) und zuletzt Trijodphenol. Letzteres befindet sich in beträchtlicher Menge im Rückstande und kann demselben mit verdünntem Alkohol entzogen werden. Ausser den zwei schon von Körner erhaltenen Jodphenolen wird hierbei noch das dritte Jodphenol erhalten. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich und findet sich daher theils in der wässrigen Lösung nach Fällung des Rohproduktes, theils im überdestillirten Wasser, theils auch in der alkoholischen Lösung, aus welcher das Trijodphenol krystallisirt wurde. Zur Abscheidung desselben wurden diese Lösungen nach Zusatz von Kalilauge verdampft und mit Salzsäure gefällt. Es schmilzt bei 89° C. und löst sich gut in Wasser und Aether, sehr leicht in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. In reinem Zustande krystallisirt es aus Aether in Nadeln, aus Alkohol in grossen sechseitigen Tafeln, aus Schwefelkohlenstoff in kurzen, dicken Prismen. Die Analyse erwies die Formel C_6H_5JO (gefunden 57.39 pCt. Jod, berechnet 57.7 pCt.). Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dieses Jodphenol identisch mit dem von Körner aus Paranitranilin erhaltenen Parajodphenol. Das andere feste (Ortho-)Jodphenol schmolz bei $64-66^{\circ}$. Es ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt in glänzenden flachen Nadeln. Das flüssige Jodphenol erstarrte nicht bei -23° . Charakteristisch ist das Verhalten der drei Jodphenole zu Chlor und Salpetersäure. Während aus dem Parakörper weder durch Chlor noch durch Salpetersäure Jod ausgeschieden wird, reagirt das flüssige Jodphenol sehr leicht mit beiden. Aus dem Orthojodphenol

wird dagegen durch Chlor kein Jod ausgeschieden, wohl aber durch Salpetersäure. Die Untersuchung der drei Jodphenole wird fortgesetzt.

Hr. Dianin's Untersuchung betrifft die Einwirkung des Eisenchlorids auf die isomeren Naphtole. Fügt man zu der wässerigen Lösung der Naphtole eine Lösung von Eisenchlorid, so wird letzteres zu Chlorür reducirt, bis auf zwei Moleküle Naphtol ein Molekül Fe_2Cl_6 verbraucht ist; alsdann färbt sich die Flüssigkeit rosaroth. Nach kurzem Stehen scheidet sich ein fester Körper aus. Die Reaction wurde quantitativ festgestellt und geht sehr rein nach der Gleichung:



Die aus den zwei Naphtolen erhaltenen neuen Körper sind isomer. Der aus α -Naphtol (nach Schäffer) erhaltene bildet kleine, farblose, silberglänzende, rhombische Blättchen und schmilzt bei 300° . Mit Eisenchlorid giebt er eine röthlich-violette Färbung, mit Salpetersäure einen violetten Niederschlag. Der isomere Körper aus β -Naphtol krystallisirt aus Alkohol bei langsamer Verdunstung in breiten, vierseitigen, unregelmässig zugeschärften Prismen und schmilzt bei 218° . Mit Eisenchlorid tritt eine grünliche Färbung ein, die beim Erwärmen in roth und dann braun übergeht; Salpetersäure färbt dunkelgrün. Beide Isomere sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol und noch mehr in Aether. Die Analyse ergab für beide die Formel $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2$. Beide lösen sich in Alkalien, gaben aber nur sehr unbeständige Salze. Durch Reductionsmittel (Zinn und Zink mit Salzsäure) findet keine Veränderung statt. Wenn nun diese Reactionen darauf hinweisen, dass in diesen Körpern zwei Naphtalinreste durch Kohlenstoffaffinitäten verbunden sind, so scheint das Verhalten derselben bei der Destillation, wobei die entsprechenden Naphtole regenerirt werden, dem zu widersprechen. Wir wissen aber durch Zinin, dass das Benzoin beim Destilliren ebenfalls zu Bittermandelöl zerfällt. Wird das β -Produkt in Dampfform mit Luft durch erhitzte Röhren geleitet, so scheidet sich ein gelber Körper aus, der an das Naphtochinon von Hermann erinnert; aus dem β -Produkt wurde derselbe nicht erhalten.

Hr. Schalfejeff hat das Rautenöl untersucht. Dasselbe ist bekanntlich ein Methylnonylketon und giebt bei der Oxydation, der Regel von Popoff entsprechend, Essigsäure und Pelargonsäure. Ausser andern schon bekannten Derivaten der letztern hat Hr. S. das Amid derselben dargestellt durch Erhitzen des Aethyläthers mit wässerigem Ammoniak auf 120 – 130° während mehrerer Tage. Das Amid bildet dünne rechteckige Blättchen, schmilzt bei 92 – 93° und löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser und Alkohol.

Hr. Golubeff hat durch Reduction des Nitrobenzils mit Zinn und Zink in salzsaurer oder essigsaurer Lösung das Amidobenzil

$C_{14}H_{11}(NH_2)O$ dargestellt. Es krystallisirt in Nadeln, schmilzt bei 94° und löst sich in 300 Theilen siedenden Wassers, sehr leicht in Alkohol. In feuchtem Zustande färbt es sich braun. Von den Salzen krystallisirt das in Wasser und Alkohol schwer lösliche schwefelsaure und oxalsaure in Nadeln, das am leichtesten lösliche salzsaure in silberglänzenden rhombischen Blättchen. Das Platindoppelsalz ist unbeständig.

Hr. Borodin machte weitere Mittheilungen über die von ihm aus Valeral und Oenanthol erhaltenen Condensationsprodukte (siehe diese Berichte V, S. 481), die er jetzt als aldolartige Verbindungen betrachtet. Das Nähere hierüber findet sich bereits im letzten Hefte dieser Berichte.

Ferner verbreitete sich Hr. Borodin über die Constitution des Hydrobenzamins und dessen Umwandlung in Amarin. Schon früher (Jahresber. 1858) hatte er nachgewiesen, dass in Hydrobenzamin ($C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N_2$) aller Wasserstoff an Kohlenstoff gebunden ist, im Amarin dagegen einige Wasserstoffatome zum Ammoniakreste gehören. Da nun das Hydrobenzamin beim Kochen in das isomere Amarin übergeht, findet Hr. B. hierin eine vollständige Analogie mit der von Hofmann und Martius nachgewiesenen Umwandlung der tertiären Amine (des Dimethylanilins) in secundäre und primäre. In beiden Fällen gehen Wasserstoffatome vom Kohlenstoff zum Stickstoff über und binden sich Kohlenstoffaffinitäten; es entstehen so einerseits Ammoniakreste, andererseits neue complicirtere Kohlenstoffgruppen höherer Ordnung. Nur geht die Umwandlung beim Hydrobenzamin viel leichter vor sich als bei den Anilinderivaten. Hr. Borodin hat nun das Studium des Hydrobenzamins fortgesetzt und unter anderm das Hydramin der Cuminreihe und dessen Isomeres dargestellt. Dasselbe wird durch Einwirkung von wässrigem oder alkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° gewonnen und bildet eine dicke zähe Flüssigkeit. Bei stärkerem Erhitzen dieses Hydramins oder auch direct des Cuminols mit wässrigem Ammoniak auf $120-130^\circ$ während mehrerer Tage entsteht die isomere krystallinische Base. Zur Reinigung wird die erhaltene Masse mit Wasser und Aether gewaschen und das hinterbleibende weisse Pulver aus Alkohol oder Benzol krystallisirt. Man kann ebenfalls das Rohprodukt in das schwefelsaure Salz überführen, letzteres durch Krystallisation reinigen und dann die Base mit Ammoniak ausscheiden. Aus Alkohol krystallisirt die Base in voluminösen Flocken, aus Benzol in kleinen Wäzchen, die unterm Mikroskop aus feinen Nadeln bestehen. Die Analyse ergab für diesen Körper die Formel $C_{20}H_{26}N_2$, und schmilzt derselbe bei gegen 205° . In Wasser fast unlöslich, löst er sich in 38 Theilen kochenden Alkohols, sehr leicht in Benzol und Kohlenwasserstoffen, wie auch in mit Schwefelsäure angesäuertem Alkohol.

Das in Wasser schwer lösliche schwefelsaure Salz krystallisiert in Nadeln, die bei 192° schmelzen. Das salzsaure und salpetersaure Salz gleicht der freien Base; das oxalsaure bildet Würzchen. Zur Feststellung der Structur des Amarins und seines Isomeren beabsichtigt Hr. B. die Kohlenstoffreste derselben auszuscheiden.

Hr. Prof. Butlerow sprach über die Constitution des Pinacolins. Bekanntlich hat Friedel durch Oxydation desselben die mit der Trimethyllessigsäure identische Pinalinsäure erhalten und nimmt er, an der gebräuchlichen Formel des Pinacolins festhaltend, bei dessen Oxydation eine Umlagerung an (s. diese Ber. VI, 826). Hr. Butlerow hält das Pinacolin für ein Keton $(\text{CH}_3)_3\text{C} \cdots \text{CO} \cdots \text{CH}_3$ (s. auch diese Ber. VI, 565). In der Oxydation desselben zu Trimethyllessigsäure (und Essigsäure) sieht er ein analoges Verhalten mit dem der gemischten Ketone, welche Benzol- und Fett-Radicale enthalten, und spricht die Ansicht aus, dass alle Ketone mit tertiären Radicalen sich ähnlich oxydiren werden. Die voraussichtliche Bestätigung dieser Ansichten wäre eine Erweiterung der Oxydationsregeln von Popoff.

Hr. Gustavson legte der Versammlung die Resultate seiner ausgedehnten Arbeit über die gegenseitige Einwirkung verschiedener Chloride und Bromide bei Anschluss von Wasser dar (s. diese Ber. V, 1101). Als allgemeines Resultat dieser Untersuchungen, welche in Kurzem eine ausführliche Publication erhalten werden, ergab sich die Abhängigkeit der Reactionsgrösse von den Atomgewichten.

Hr. Flawitzky hat das durch Einwirkung von alkoholischer Kalilösung auf das Jodür des Isoamylalkohols entstehende Amylen, welches bei 25° siedet, untersucht. Die daraus dargestellten Derivate, das Jodür und Chlorür, der essigsäure Aether und der Alkohol, haben dieselben Siedepunkte, wie die entsprechenden Verbindungen aus dem gewöhnlichen Amylen, und können daher als identisch mit letzteren betrachtet werden.

Hr. Prof. Popoff berichtete über von ihm, wie auch von den HHrn. N. Ley und Fuchs ausgeführte Untersuchungen.

Hr. Ley hat das Studium der aus dem Gährungsamylalkohol vermittelt der Amylschwefelsäure darzustellenden zwei Modificationen des Amylalkohols, der activen und inactiven, aufgenommen. Aus dem durch vielfache Krystallisation gereinigten, grosse Tafeln bildenden Bariumsalz wird der Amylalkohol mit dem specifischen Drehungsvermögen $+40^{\circ}$ erhalten. Hoffentlich wird durch diese in grossem Maassstabe aufgeführte Arbeit endlich die Frage gelöst werden, ob im Gährungsamylalkohol wirklich zwei chemische Isomere enthalten sind. Zugleich knüpft sich hieran die wichtige Frage, ob das Drehungsvermögen direct von der chemischen Constitution abhängig ist, eine Frage, die jetzt von mehreren Seiten in Angriff genommen zu sein scheint. Im Verlaufe der sich hierüber entspinrenden Debatte machte

sich die Ansicht geltend, dass das Drehungsvermögen wahrscheinlich nicht eine Function der chemischen, sondern der physikalischen Moleküle wäre. Der inactive Amylalkohol erinnert an das inactive Tereben, welches ebenfalls durch Einwirkung von Schwefelsäure entsteht, und dessen chemische Constitution wohl kaum von der des Terpentins verschieden ist. Hr. Prof. Butlerow bemerkte hierzu, dass eine Untersuchung der drehenden Körper im Dampfzustande sehr erwünscht wäre, da bekanntlich die Wärme die complicirten Moleküle dissociirt. Von anderer Seite wurde daran erinnert, dass derartige Untersuchungen schon von Biot ausgeführt seien, nach welchen das Drehungsvermögen des dampfförmigen Terpentins zu wachsen scheine.

Hr. Fuchs hat das durch Destillation des Kalksalzes der Paratoluylsäure erhaltene Diparatolyketon oxydirt. Durch anhaltendes Kochen mit 10procentiger Chromsäurelösung wird dasselbe nicht angegriffen. Mit drei Volumen Wasser verdünnte Salpetersäure bildet daraus die entsprechende Ketonsäure $C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Es gelang nicht, die zweite Methylgruppe des Ketons zu oxydiren.

Hr. Popoff hat einige Ketone mit secundären Radicalen untersucht, um die Annahmen zu prüfen, die er in frühern Abhandlungen schon ausgesprochen. Durch Destillation des Kalksalzes der Isobuttersäure wurde das Dipseudopropylketon $\begin{matrix} CH(CH_3)_2 \\ CH(CH_3)_2 \end{matrix} \left\{ CO \right.$ erhalten gemengt mit Isobutylaldehyd, welcher mittelst sauren, schwefeligen Natrons abgeschieden wurde. Das reine Keton gleicht sehr dem Körper, welchen Markownikoff durch Oxydation der Dipseudopropylaldehyd erhalten; nur wurde der Siedepunkt des ersteren zu $120-130^\circ$ gefunden, während Markownikoff $135-137^\circ$ angiebt. Mit 5procentiger Chromsäurelösung oxydirt giebt das Keton Isobuttersäure, Essigsäure und Kohlensäure, letztere als Zersetzungsprodukte des nach Voraussetzung erwarteten Dimethylketons.

Das Phenylpseudopropylketon, $\begin{matrix} C_8H_7 \\ C_6H_5 \end{matrix} \left\{ CO \right.$ erhalten durch Destillation eines Gemenges der Calciumsalze von Benzoesäure und Isobuttersäure, siedete bei $209-217^\circ$ und gab bei der Oxydation Benzoesäure, Essigsäure und Kohlensäure; Aceton als Zwischenprodukt konnte nicht nachgewiesen werden. Beide Versuche widersprechen daher nicht der von Popoff aufgestellten Regel.

Hr. Prof. Saytzeff machte der Section folgende Mittheilungen. Entsprechend dem von ihm ausgeführten Uebergange von den Chloriden der einbasischen Säuren zu den Aldehyden hat Hr. S. jetzt aus dem Chlorsuccinyl den Doppelaldehyd $C_2H_4 \left\{ \begin{matrix} COH \\ COH \end{matrix} \right.$ dargestellt. Chlorsuccinyl, mit Eisessig gemengt und mit Aether verdünnt, wurde mit

flüssigem Natriumamalgam behandelt und das Produkt fractionirt; die Ausbeute an Bernsteinsäurealdehyd ist nur sehr gering und beträgt gegen 5 pCt. Derselbe siedet bei 201—203°, ist in Wasser löslich und giebt mit saurem, schwefeligen Natron nach längerem Schütteln eine krystallinische Verbindung. Mit Chromsäurelösung oder Salpetersäure oxydirt giebt er Bernsteinsäure. Mit Silberoxyd wurde neben Bernsteinsäure noch das Silbersalz der Aldehydsäure

$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{COH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array} \right.$ erhalten. Mit fünffach Chlorphosphor entstand das Chlorid

$\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array} \right.$ Entscheidend für die Constitution des Bernsteinsäurealdehyds ist dessen Ueberführung in die normale Oxy-

buttersäure $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array} \right.$ bei der Einwirkung von Baryt und Kalk. Die freie Säure ist krystallinisch und giebt schwer zu krystallisierende, zerfließliche Kalk- und Barytsalze. Bei der Oxydation wird sie zu Bernsteinsäure. Der Verfolg dieser Untersuchungen verspricht mehrere interessante Resultate, so die Darstellung des ersten

normalen Butylenglycols $\left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{array} \right.$

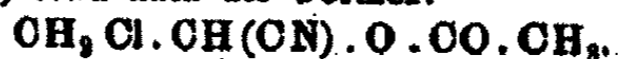
In Gemeinschaft mit Hrn. Grabowsky hat Hr. Saytzeff einige Schwefelverbindungen der isomeren Butylalkohole untersucht. Das normale Butylmercaptan siedet bei 97°—98° und giebt mit Salpetersäure oxydirt die Butylsulfosäure, deren Bariumsalz mit einem Molekül Wasser in Tafeln krystallisirt, die unter dem Exsiccator verwittern. Das normale Schwefelbutyl zeigte das spezifische Gewicht 0.8523 bei 0° C. und siedete bei 182°. Das Schwefelbutyl aus dem Gährungsalkohol siedete bei 172—173° und gab ein in Nadeln krystallisierendes Oxyd, das bei 41° schmolz.

Ferner berichtete Hr. Saytzeff über eine Arbeit des Hrn. Tupoleff. In Gemeinschaft mit Hrn. Markownikoff hat Letzterer bekanntlich aus der Brombuttersäure die Aethylmalonsäure dargestellt. Während der Fortsetzung dieser Arbeit erschien die denselben Gegenstand behandelnde Abhandlung von Wislicenus und Urech. Da nun deren Resultate mit denen von Hrn. Tupoleff übereinstimmen, so beschränkt sich derselbe auf die Anführung einiger noch nicht beschriebenen Salze. Das Bariumsalz der Aethylmalonsäure ist wasserfrei und krystallisirt in kleinen Nadeln. Das Calciumsalz enthält ein Molekül Wasser, krystallisirt in Prismen und ist in heissem Wasser schwerer löslich, als in kaltem. Das Natronsalz bildet einen unkrystallinischen Syrup.

Hr. Docent Glinzky sprach über den Körper, welchen er durch Einwirkung von Cyankalium auf gechlorten Acetaldehyd erhalten und den er „Cyanchlorhydrin des Aethylglycerins“ benannt hat. Die

Analyse ergab für diesen Körper die Formel $C_7H_7ClO.C_2H_3(CN)O$. Durch Einwirkung wässriger Haloidsäuren zerfällt derselbe in Chlormilchsäure und Essigsäure. Die Constitution dieses Körpers stellt Hr. G. durch die Formel $CH_2Cl.CH(OH).CO.CH_3.ON$ dar, in welcher die fünf Kohlenstoffatome untereinander verbunden sind.

Hr. Butlerow bemerkte hierzu, dass auf Grund der Schwerflüchtigkeit des Körpers und seines leichten Zerfallens in Chlormilchsäure und Essigsäure derselbe viel eher als ein ätherartiger Körper zu betrachten sei, etwa nach der Formel:



Ferner hat Hr. Glinsky die Jodmilchsäure durch Erhitzen der Chlormilchsäure mit Jodkalium auf 50° dargestellt. Sie schmilzt bei $84-85^\circ$ und giebt ein in Tafeln krystallisirendes Zinksalz.

Hr. Prof. Richter theilte einige von ihm und von dem Hrn. Orłowsky gemachte Beobachtungen mit.

Hr. Orłowsky hat das Tereben untersucht zur Feststellung seiner Beziehungen zum Terpentinöl und gefunden, dass bei der Darstellung des Terebens durch Einwirkung von Schwefelsäure sich bedeutende Mengen Cymol bilden. Terpentinöl wurde wie gebräuchlich mit Schwefelsäure behandelt, bis es keine Einwirkung auf die Polarisationssebene zeigte, und die von $160^\circ-210^\circ$ siedende Fraction des Destillates abgeschieden. Durch vielfaches Fractioniren derselben gelang es, daraus zwei Flüssigkeiten mit constantem Siedepunkt abzuscheiden, das bei $155-157^\circ$ siedende Tereben und bei $174-176^\circ$ siedendes Cymol.

Das Tereben besass einen angenehmen Geruch und das specifische Gewicht 0.8624 bei 15° . Durch Schwefelsäure wird es wie das Terpentinöl verändert. Mit der Chromsäuremischung oxydirt gab es geringe Mengen Terephtalsäure (bis zu 0.5 pCt.), wahrscheinlich von beigemengtem Cymol herrührend.

Die bei $174-176^\circ$ siedende Flüssigkeit erwies sich allen Eigenschaften nach als Cymol. Ihre Menge ist beträchtlicher als die des Terebens und nimmt bei wiederholter Einwirkung von Schwefelsäure zu. Sie zeigte einen angenehmen Geruch nach Citronen, wirkte nicht auf die Polarisationssebene und besass das specifische Gewicht 0.858 bei 16° . Durch Schwefelsäure wurde sie nur schwach gelblich gefärbt. Mit Chromsäurelösung oxydirt wurden 35-40 pCt. Terephtalsäure erhalten. Mit verdünnter Salpetersäure entstand Paratoluylsäure vom Schmelzpunkte $176-177^\circ$. Bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure entstanden Nitroprodukte. Das Bariumsalz der durch rauchende Schwefelsäure erhaltenen Sulfosäure zeigte alle Eigenschaften des Salzes aus gewöhnlichem Cymol.

Die Bildung des Cymols bei der Darstellung von Tereben erklärt sich aus der oxydirenden Einwirkung der Schwefelsäure, die dabei

theilweise in schwefelige Säure übergeht. Da nun das Terpentinöl schon an der Luft Sauerstoff aufnimmt, unter Ausscheidung von Kohlensäure und Wasserstoff, so war es wahrscheinlich, dass schon im rohen Terpentinöl Cymol enthalten sei. In der That gelang es Hrn. Orłowsky aus einem alten, gelb gewordenem Terpentinöl, welches zuerst mit Kalkwasser gewaschen und dann zweimal mit Wasserdämpfen überdestillirt wurde, durch vielfaches Fractioniren eine geringe Menge Cymol abzuscheiden (aus anderthalb Liter Terpentinöl 10 Gramm). Die bei 175–179° siedende Fraction zeigte alle Eigenschaften des Cymols, was durch die Bildung von Terephtalsäure und das Bariumsalz der Sulfosäure constatirt wurde.

Die Umwandlung des Terebens in Cymol betreffend theilte Hr. Richter mit, dass dieselbe leichter und reiner vor sich gehe, als die des Terpentinöls, was sich durch die grössere Beständigkeit des Terebens erklärt. Es genügt dazu, das Dibromid des Terebens mit alkoholischer Kalilösung zu behandeln und das Produkt über Natrium zu destilliren.

Ferner berichtete Hr. Richter über verschiedene Versuche zur Darstellung des dritten Nitrophenols. Bekanntlich gehört das dritte noch darzustellende Nitrophenol zur Reihe des Dinitrobenzols. Durch Ueberführung des Paranitranilins in die Diazoverbindung und Zersetzen des schwefelsauren Salzes mit Wasser gelang es ihm nicht, das Nitrophenol zu gewinnen. Ebenso wenig durch Umwandlung des bei 56° schmelzenden Bromnitrobenzols. Durch Erhitzen des bei 125° schmelzenden Bromnitrobenzols mit Kalilösung hat er früher das Orthonitrophenol erhalten, ebenso Zincke aus dem bei 38° schmelzenden das flüchtige Nitrophenol. Das dritte Bromnitrobenzol dagegen zeigt keine Reaction mit wässriger oder alkoholischer Kali- oder Natronlösung bei 150°; bei etwas höherer Temperatur aber sprangen regelmässig alle Röhren. Ebenso wenig reagirte das bei 56° schmelzende Bromnitrobenzol mit alkoholischem Ammoniak, selbst nicht bei 240°, während die beiden andern, nach Zincke, schon bei 100° die entsprechenden Nitraniline liefern. Vergleicht man diese Reactionen der drei isomeren Benzolderivate mit ihrem Verhalten zu andern Reagentien, wie z. B. zu Cyankalium, oder mit dem Verhalten der Jodphenole zu Chlor (vergl. Borodin in dieser Correspondenz), wobei gerade die Körper der andern isomeren Reihen reagiren, so kommt man zu dem Schlusse, dass die Reactionsfähigkeit der drei isomeren Benzolreihen nicht nur von der relativen Stellung der substituierenden Elemente und Gruppen abhängt, sondern ebenfalls durch die Natur der Reaction und der einwirkenden Reagentien bedingt wird.

Hr. Elketoff theilte mit, dass das Isobutylbromid durch Erhitzen auf 230–240° in das Bromid des Trimethylcarbinols verwandelt wird, und dass das Isoamylbromid unter denselben Bedingungen in

das BrH-Amylen übergeht. Ferner hat Hr. E. gefunden, dass das äthylxalsaure Kalium bei 210—215° in äthylkohlensaures Kalium und Kohlenoxyd zersetzt wird.

Hr. Preobrashensky entwickelte einige Betrachtungen „über die Bedeutung der latenten Wärme zur Lösung chemischer Fragen“. Für die latente Dampfwärme existirt das Gesetz, dass das Verhältniss der latenten Molekularwärme (das Produkt der latenten Wärme mit dem Molekulargewicht) zur absoluten Siedetemperatur für alle Körper constant ist, woraus folgt, dass die latente Dampfwärme, ähnlich wie das specifische Gewicht der Dämpfe, zur Bestimmung der Molekulargrösse dienen kann. Hr. Preobrashensky hält nun dafür, dass dasselbe Gesetz auch für die latente Schmelzwärme Geltung habe. Da aber gegenwärtig die Molekulargrösse der festen und flüssigen Körper unbekannt ist, so vergleicht Hr. P. nur chemisch ähnliche Körper mit gleicher Atomzahl, deren Molekulargrösse daher wahrscheinlich gleich ist. Bei solchen Körpern scheint dann in der That die angeführte Gesetzmässigkeit Geltung zu haben, wie aus nebenstehender Tabelle ersichtlich, in welcher M = Atomgewicht (in zusammengesetzten Körpern = dem mittlern Atomgewicht) L = latente Schmelzwärme, T = absolute Schmelztemperatur und $R = \frac{ML}{T}$:

	M	L	T	R
Zn	65	28.1	688	2.6
Cd	112	13.6	593	2.5
Hg	200	2.8	234	2.4
KNO_3	20	47.8	612	1.5
$NaNO_3$	17	63.0	583	1.3.

Somit wäre das Wesentlichste der in der Section zum Vortrag gekommenen chemischen Mittheilungen erschöpft.

Wenn nun die officiellen Sitzungen genug des Lehrreichen und Anregenden boten, so genügten sie noch lange nicht dem Eifer der chemischen Section, deren Mitglieder, ihrer innern Natur folgend, in gewissenhafter Erfüllung aller Zwecke der Versammlung, ihre „Berathungen“ noch meistens bis in die tiefe Nacht fortsetzten; was aber da mitgetheilt wurde — darüber werden vielleicht zukünftige Correspondenzen zu berichten wissen. Es wäre noch Vieles über das allgemeine Leben und Weben, die wissenschaftlichen und gesellschaftlichen Genüsse der Naturforscherversammlung zu sagen, Vieles über die allgemeinen Sitzungen zu berichten, in denen mancher interessante Vortrag fesselte, manche Beschlüsse zu zukünftigen Thaten gefasst wurden. Aber alles das gehört nicht in eine nur chemische Bericht-erstattung. Es sei mir nur gestattet, einiger Ausflüge und des Besuchs einiger Fabriken zu gedenken. Den Freunden der Natur-

erforschung im Freien stand zu ihren Excursionen nach botanisch und geologisch interessanten Lokalitäten ein Dampfschiff auf der Wolga zur Verfügung, aber das schlechte Wetter vereitelte manche Unternehmung. Desto lebhafter war die Theilnahme am Besuche verschiedener Fabriken und anderer Anstalten. Ich erwähne unter ihnen die grossartige Stearinsäure- und Schwefelsäurefabrik der Gebrüder Krestownikoff, die unter der rationellen Leitung des Hrn. Dr. C. Saytzeff in stetem Aufschwunge begriffen ist, dann die grosse Ledergerberei und Flachspinnerei des Hrn. Alafusoff, ferner die dem Kriegsministerium gehörende Pulverfabrik, wo die Naturforscher auf das Eingehendste mit der ganzen Fabrikation und allen artilleristischen Versuchen bekannt gemacht wurden. Den Freunden der Agricultur bot der Besuch der musterhaften landwirthschaftlichen Farmen und Lehranstalt viel des Belehrenden. Ueberall hier erfreuten sich die Naturforscher der zuvorkommendsten Aufnahme und fürstlichen Gastfreundschaft.

So gestaltete sich denn die diesjährige Naturforscherversammlung Dank der allseitigen Fürsorge des Ausrichtungscomités, Dank der seltenen Liebenswürdigkeit und Gastfreundschaft der Professoren, der Stadt und der ganzen Gesellschaft Kasans zu einer in allen Beziehungen genussreichen und erfreulichen, und schieden dann die versammelten Naturforscher nach zehntägigem Tagen viele mit Bedauern, alle aber wohl die angenehmste Erinnerung an das nordische, aber freundliche Kasan mitnehmend.

Die nächste russische Naturforscherversammlung wird im Jahre 1875 in Warschau stattfinden.

Novo-Alexandria, den 1./13. October 1873.

347. A. Henninger, aus Paris 27. October 1873.

Academie, Sitzung vom 28. Juli.

Die HH. E. Pelouze und P. Audouin beschreiben einen Apparat zur Condensation der durch Gase mitfortgerissenen Flüssigkeitstheilchen. Sie lassen einfach das Gas durch eine Reihe Oeffnungen von kleinem Durchmesser, denen gegenüber eine Platte angebracht ist, ausströmen. Die Flüssigkeitstheilchen condensiren sich auf der Platte. Die Vorrichtung hat schon vortreffliche Dienste in der Gasindustrie geliefert.

Academie, Sitzung vom 4. August.

Hr. Berthelot legt der Academie eine Abhandlung über die gegenseitigen Verdrängungen der Wasserstoffsäuren vor. Hr. Ber-

thelot hatte schon 1867 gezeigt, dass die Zersetzung der Jodide und Bromide durch Chlorgas und die entgegengesetzte Verdrängung der Chlor- und Bromwasserstoffsäure durch Jodwasserstoff durch einen Wechsel des Zeichens der Wärmetönung bedingt werden. Die Verbindung des Chlors mit den Metallen entwickelt nämlich mehr Wärme, als die des Broms und letztere mehr, als die des Jods, während bei den Wasserstoffsäuren die Reihenfolge gerade entgegengesetzt ist; HJ auf ein Metalloxyd wirkend, entwickelt mehr Wärme, als HBr und HBr mehr, als HCl. Die ähnlichen Erscheinungen, welche zwischen Sauerstoff und Schwefel stattfinden, erklären sich auf dieselbe Weise.

Da sich in den letzten Jahren mehrfach Zweifel über die älteren chemischen Bestimmungen erhoben haben, so hat Hr. Berthelot eine ganze Reihe neuer Bestimmungen über die Wärmetönungen bei der Einwirkung von HCl, HBr und HJ auf die Oxyde des Silbers, Quecksilbers und Kaliums und bei der gegenseitigen Verdrängung der Wasserstoffsäuren aus ihren Salzen ausgeführt. Die neuen Zahlen, welche ich hier, ihrer grossen Menge wegen, nicht anführen kann, bestätigen die früher aufgestellten Schlussfolgerungen.

Hr. Berthelot knüpft hieran interessante Betrachtungen über die Zersetzung der Haloide des Kaliums beim Eindampfen mit Wasserstoffsäuren und giebt eine vollständige Erklärung der Ergebnisse der Versuche.

Hr. F. Pisani veröffentlicht eine neue Analyse des Dewalquits, eines bei Salm-Château (Belgien) gefundenen Minerals (diese Berichte V, S. 1057), welches auch von Hrn. Dr. Lasaulx untersucht und von ihm zuerst unter dem Namen Mangandisthen und später als Ardennit beschrieben worden. Das Mineral bildet kleine orthorhombische Prismen mit den Winkeln $\bar{P} \infty - \bar{P} \infty = 112^{\circ} 24'$, $P - \bar{P} \infty = 165^{\circ} 38'$, $P - P = 151^{\circ} 33'$, $\infty P - \infty P = 131^{\circ} 2'$ (berechnet). Spaltbarkeit parallel $\infty P \infty$. Neben der Vanadsäure wurde jetzt auch Arsensäure gefunden. Zusammensetzung: $\text{SiO}_2 = 28.40$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 24.80$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.31$; $\text{MnO} = 25.70$; $\text{CaO} = 2.98$; $\text{MgO} = 4.07$; $\text{CuO} = 0.22$; $\text{As}_2\text{O}_5 = 6.35$; $\text{V}_2\text{O}_5 = 3.12$; H_2O (Feuerverlust) 5.20; Summa = 102.15. Hr. Pisani behält den Namen Dewalquit bei.

Hr. Th. Seblösing sucht durch Versuche darzuthun, dass bei der Reduktion der Nitate in der Ackererde nur sehr wenig Ammoniak gebildet wird, dass bei weitem der grössere Theil des in den Nitraten enthaltenen Stickstoffs in Gasform entweicht.

Hr. Demarçay hat das ätherische Oel der römischen Camille (*Anthemis nobilis*) einer neuen Untersuchung unterworfen. Dasselbe fängt bei 150° an zu sieden, und der Siedepunkt steigt allmählig bis

zu 250°; einer Temperatur, bei welcher der zurückbleibende, sehr gefärbte Theil sich zu zersetzen anfängt.

Durch oft wiederholtes Fractioniren lassen sich, obwohl noch nicht rein, zwei Produkte isoliren, das eine zwischen 177 und 184°, das andere von 194 bis 200° siedend.

Beim Behandeln des Oeles mit festem oder alkoholischem Kali entwickelt sich kein Wasserstoff, wie Gerhardt angegeben; sondern das Oel wird einfach veraseit, und es entsteht ein Gemenge von Butyl- und Amylalkohol und wahrscheinlich geringe Mengen höherer Alkohole und andererseits ein Gemenge von angelicasaurem Kalium mit mit wenig valeriansaurem Salz. Das zwischen 177 und 183° siedende Produkt ist wahrscheinlich der Butyläther der Angelicasäure und der zwischen 194 und 200° siedende Körper der Amyläther der Angelicasäure.

Hr. Lorin giebt an, dass sich beim gelinden Erhitzen von Glycerol, Octylglycol, Glycerin, Mannit, Dulcitol, Erythrit und Quercit mit Oxalsäure Oxalsäureäther dieser Alkohole bilden; er hat dieselben nicht analysirt, sondern schliesst auf ihre Existenz in dem Reactionprodukt aus der Einwirkung von Ammoniak, welches Oxamid damit erzeugt.

Hr. E. Roux hat den Einfluss des Thees und Caffees auf die Excretion des Harnstoffs untersucht. Er hat sich während 5 Monaten einer ganz regelmässigen Lebensweise, was Nahrung, Arbeit und Bewegung anbetrifft, unterworfen und während dieser langen Periode nur geringe Schwankungen in der ausgeschiedenen Harnstoffmenge (33—36 Grm.) beobachtet; während der Monate März und April war sie fast constant 33 Grm. pr. Tag. Wurde alsdann ein Tag Caffee oder Thee genossen, so stieg die Harnstoff- und Kochsalzmenge plötzlich bedeutend: von 36.18 und 4.04 Grm NaCl bei Caffee-genuss auf 41.05 und 6.02 Grm. NaCl und von 33.76 und 5.15 Grm. NaCl bei Theegenuss auf 37.04 und 7.00 NaCl. Dieses Resultat steht im Widerspruch mit früheren Beobachtungen. Wurde mehrere Tage Caffee oder Thee genossen, so erhielt sich die ausgeschiedene Harnstoffmenge keineswegs constant, sondern fiel nach und nach und kam nach einigen Tagen auf den früheren Mittelwerth zurück, ohne jedoch darunter zu sinken.

Academie, Sitzung vom 11. August.

Hr. Berthelot hat die Bildung einiger Cyanide thermisch untersucht.

HCy entwickelt bei seiner Verdichtung $+ 5.70$ Cal., HCy (flüssig) $+ \text{Wasser (grosse Menge)} + 0.40$ Cal., $2\text{HCy (in Lösung)} + \text{HgO (in Wasser aufgeschwemmt)} + 30.96$ Cal. Die Bildung des Cyanquecksilbers entwickelt also $+ 12.04$ Cal. mehr als die des Chlor-

quecksilbers, und folglich wird in verdünnter Lösung Quecksilberchlorid vollständig durch Cyanwasserstoff zersetzt.

Bei dem Kalium sind die Verhältnisse gerade umgekehrt: 2HCy (in Lösung) + K^2O (in Lösung) entwickelt + 5.92 Cal., während 2HCl + K^2O (beide in Lösung) + 27.18 Cal. entwickelt; Salzsäure zersetzt daher vollständig das Cyankalium in Lösung.

Concentrirte Salzsäure zerlegt das Cyanquecksilber und dies Dank der wasserfreien Salzsäure, welche in der Lösung existirt, und die eine um 6 bis 7 Cal. grössere Energie besitzt. Diese entgegengesetzte Reaction kann nicht vorausgesehen werden, wenn man, wie dies von verschiedenen Seiten geschehen, nur die Wärme berücksichtigt, welche beim Verdünnen der concentrirten Säure mit viel Wasser frei wird.

Nach Hrn. Berthelot muss dieser Werth bei der Beurtheilung solcher Reactionen verworfen werden.

HgCl^2 + 2K Cy setzen sich vollständig zu HgCy^2 + 2K Cl um und entwickeln 33.4 Cal. (berechnet + 33.2).

Die Auflösung des festen Quecksilberjodids in Cyankaliumlösung ist von bedeutender Wärmeentwicklung begleitet, und zwar in Folge der Bildung der Doppelsalze Cyankalium — Cyanquecksilber und Jodkalium. — Jodquecksilber.

$\text{HCy} + \text{AgNO}^3$ entwickelt + 15.72 Cal.

$2\text{HCy} + \text{Ag}^2\text{O}$ entwickelt + 42.6 Cal.

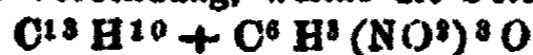
Diese Grössen erklären, wesshalb Cyansilber die Salpetersäure verdrängt und von dieser Säure nicht angegriffen wird.

Hr. Berthelot bespricht in einer zweiten Abhandlung die Zersetzung unlöslicher Salze durch Säuren und zeigt, dass diese Reactionen, welche mit der Berthollet'schen Theorie über die gegenseitige Einwirkung von Säuren auf Salze oder von Salzen im Widerspruch stehen, sich einfach durch die verschiedene Wahlverwandschaft der Verbindungen, welche durch die bei den Reactionen entwickelte Wärmemenge gemessen wird, erklären. Es ist mir nicht möglich, auf die Einzelheiten der interessanten Abhandlung einzugehen.

Hr. C. Mène berichtet über die Bestimmung der Phosphorsäure in natürlichen Phosphaten (Phosphorite, Coprolithe etc.) mittelst citronensauren Ammoniums. Nach ihm ist diese Methode ganz zu verwerfen denn sobald das Mineral Thonerde und Kieselsäure enthält, fallen beide mit der phosphorsauren Ammoniakmagnesia nieder, und erhöhen folglich das Resultat. In gewissen Phosphaten, denen der Rhone z. B., welche nach der Methode mit citronensaurem Ammonium 53 pCt. phosphorsauren Kalk ergeben hatten, ist in Wirklichkeit keine Spur Phosphorsäure enthalten.

Hr. Barbier hat das von Hrn. Berthelot entdeckte Fluoren genauer studirt; er hat es aus den zwischen 300 und 305° übergehen-

den festen Antheilen des Steinkohlentheeröls durch Krystallisationen in Alkohol und einem Gemische von Alkohol und Benzin dargestellt. Das Fluoren besitzt eine schöne violette Fluorescenz, die es im Lichte rasch verliert. Es entspricht der Formel $C^{13}H^{10}$ und bildet mit Pikrinsäure eine in feinen, rothen, bei 80 bis 82° schmelzenden Nadeln krystallisirende Verbindung, welche die Formel



besitzt. — Brom verwandelt es in Dibromfluoren $C^{13}H^8Br^2$, welches in prächtigen bei 166 bis 167° schmelzenden klinorhombischen Tafeln krystallisirt. Winkel: $\infty P : \infty P = 97^\circ 40'$; $oP : \infty P = 97^\circ 58'$; $oP : \infty P \infty = 102^\circ 10'$; $\infty P : oP = 131^\circ$; $\infty P_2 : oP = 94^\circ 55'$; $\infty P_2 : \infty P_2 = 132^\circ 42'$. Spaltbarkeit parallel OP.

Kalk scheint das Fluoren bei Rothglühhitze in Diphenyl zu verwandeln. Chromsäure erzeugt feine gelbe Nadeln, deren Stadium noch nicht vollendet ist.

Hr. J. Coquillion hat die Oxydation mehrerer Kohlenwasserstoffe durch eine glühende Platinspirale bei Gegenwart von Luft untersucht; aus Toluol bildet sich Bittermandelöl, aus Sumpfgas Ameisensäure, aus Aethylen Essigsäure. Palladium hat in noch höherem Grade, als Platin die Eigenschaft, in einem Gemenge von Luft und einem organischen Dampfe glühend zu bleiben.

Academie, Sitzung vom 18. August.

Hr. Piuggari beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung sehr geringer Mengen Stickstoff in Ackererde, Brunnenwasser, Regenwasser etc. Er behandelt die zu untersuchende Substanz mit einer aus Chlorsilber und Kalilauge bestehenden Oxydationsmischung, welche die organischen Stoffe zerstört und allen Stickstoff in Ammoniak, salpetrige und Salpetersäure überführt. Sodann reducirt er mittelst Kalilauge und Aluminiumfeilspänen und verwandelt so alle Stickstoffverbindungen in Ammoniak, welches er abdestillirt und mit Hilfe des Nessler'schen Reactifs bestimmt. Ueberschreitet die Verdünnung $\frac{1}{100}$ Milligr. pr. C. C., so bestimmt er das Ammoniak colorimetrisch, indem er die blaue Färbung benutzt, welche unterchlorigsaures Natrium mit Phenol bei Gegenwart von Ammoniak erzeugt.

Hr. Riban macht weitere Angaben über das Tereben. Das Chlorhydrat $C^{10}H^{16}.HCl$ wird durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in Tereben, Abpressen der erhaltenen Krystallmasse, Umkrystallisiren in Alkohol bei einer 60° nicht übersteigenden Temperatur und Sublimation im Salzsäurestrom bei 70° rein erhalten. Es schmilzt in einer Salzsäureatmosphäre bei 125°; ohne diese Vorsicht dissociirt es sich theilweise und schmilzt viel niedriger. Es wird schon in der Kälte durch Wasser in Salzsäure und einen krystallisirten Kohlenwasserstoff gespalten. Letzterer, das β -Camphen, ist wahrscheinlich nur isomer mit den Camphenen von Berthelot. Siedendes Wasser giebt

Salzsäure mit einer flüssigen Verbindung. Siedender Alkohol zerlegt das Chlorhydrat rasch in Salzsäure und einen flüssigen Körper, der dem Terpinol ähnlich zu sein scheint und mit Salzsäure das Chlorhydrat regenerirt.

Hr. Riban hat ferner die Einwirkung von Wasser bei verschiedenen Temperaturen auf die isomeren Chlorhydrate $C^{10}H^{16}H.Cl$ untersucht und gefunden: 1. das Chlorhydrat des Terpentins (Terebenten) wird durch kaltes Wasser nicht angegriffen und giebt auch bei 100° nur Spuren Salzsäure; 2. die Chlorhydrate des activen und inactiven Camphens von Berthelot werden langsam durch kaltes oder siedendes Wasser zersetzt und regeneriren das ursprüngliche Camphen; 3. die Salzsäureäther der zwei Borneole erleiden eine ähnliche Zersetzung, welche jedoch langsamer ist; 4. das Chlorhydrat des β -Camphens verhält sich, wie oben angegeben.

Hr. Quinquand hat mit Hilfe des Schützenberger'schen Verfahrens den vom Blute verschiedener Thiere absorbirten Sauerstoff bestimmt und daraus die Menge Hämoglobins berechnet.

Hr. Rabuteau legt der Academie seine früheren Versuche über den Einfluss des Caffee- und Theegenusses auf die ausgeschiedene Harnstoffmenge vor; es geht daraus hervor, dass, im Gegensatze zu den Resultaten des Hrn. Roux (siehe oben) die Harnstoffmenge bedeutend sinkt.

Die Academiesitzungen vom 25. August und 1. September boten Nichts Chemisches dar.

Academie, Sitzung vom 8. September.

Hr. Jacquemin hat die Farbenercheinungen, welche Eisensalze mit Pyrogallol erzeugen, studirt. Es ist nicht möglich, die Beobachtungen zusammenzufassen; ich will nur erwähnen, dass ganz reines Ferrosulfat mit Pyrogallol keine Färbung, sondern nur eine geringe milchige Trübung giebt. Enthält das Salz geringe Mengen Ferridsalz, so entsteht die bekannte blaue Färbung, welche bei Gegenwart grösserer Ferridsalzmengen rasch in grün und zuletzt in roth übergeht.

Hr. J. Chautard giebt die Schlussfolgerungen seiner Untersuchungen über das Spectrum des Chlorophylls. Dasselbe ist charakterisirt durch eine gewisse Anzahl Streifen, unter denen sich einer im Roth dadurch auszeichnet, dass er bei sehr verdünnten Lösungen noch sichtbar ist und bei Zusatz von Alkalien sich in zwei Streifen zerlegt.

Das Chlorophyll existirt in den Pflanzen in 3 Zuständen, welche durch das Spectroskop leicht unterschieden werden können: 1) dasjenige der jungen Blätter zeichnet sich durch ein System Streifen aus, welche sich nach Zusatz von Salzsäure zeigen, aber unbeständig sind. 2) Das Spectrum der ausgewachsenen Blätter zeigt nach Zusatz von Salzsäure ein besonderes System von Streifen, die aber fortbestehen.

3) Das Spectrum der abgestorbenen Blätter bietet diese Streifen schon ohne Zusatz von Salzsäure dar.

Das Chlorophyll ist viel beständiger, als man gewöhnlich glaubt; es widersteht der Einwirkung des Jods, der Säuren, Alkalien, der Verdauung, und behält, wenn auch nicht alle seine Eigenschaften, so doch seine spectroscopischen Kennzeichen bei.

Academie, Sitzung vom 15. September.

Hr. Ferrière hat beobachtet, dass bei der Einwirkung von ammoniakalischer Kupferoxydlösung auf Anilinacetat und nachherigem Uebersättigen mit Schwefelsäure eine rothe Farbe entsteht. Nach dem Eindampfen krystallisirt Ammoniumsulfat aus, während der Farbstoff in Lösung verbleibt.

Die Sitzungen vom 15., 22. und 29. September boten ausser Bestimmungen des Kohlensäuregehalts der Luft von Hrn. Truchot (22. Sept.) an verschiedenen Tageszeiten, verschiedenen Orten und verschiedenen Höhen, welche mit den früheren Versuchen übereinstimmende Resultate geliefert, Nichts dar, was für die Chemie von Interesse wäre.

Academie, Sitzung vom 6. October.

Hr. A. Cahours hat weitere Derivate des normalen Propylalkohols dargestellt.

Oxalsaures Propyl $C^3 O^4 (C^3 H^7)^2$, durch Erhitzen von wasserfreier Oxalsäure mit Propylalkohol bereitet, bildet eine farblose, bei $209-211^\circ$ siedende Flüssigkeit, die bei 22° die Dichte 1.018 besitzt. Alkoholisches Ammoniak, in theoretischer Menge angewendet, verwandelt den Aether in eine krystallisirte, den Oxamethan analoge Verbindung $C^3 O^3 \begin{matrix} NH^2 \\ | \\ OC^3 H^7 \end{matrix}$. Natrium wirkt in der Hitze auf den Aether, wie auf oxalsaures Aethyl, unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Bildung von kohlensaurem Propyl $C^3 O^3 (C^3 H^7)^2$, einer farblosen, bei $156-160^\circ$ siedenden Flüssigkeit, von der Dichte 0.968 bei 22° .

Salicylsaures Propyl $C^6 H^4 \begin{matrix} CO^2 \cdot C^3 H^7 \\ | \\ OH \end{matrix}$, durch Destilliren einer Mischung von 2 Th. Salicylsäure, 2 Th. Propylalkohol und 1 Th. Schwefelsäure dargestellt, bildet eine bei $238-240^\circ$ siedende Flüssigkeit, welche bei 21° die Dichte 1.021 besitzt. Den verschiedenen Reagentien gegenüber verhält es sich wie die Aethyl- oder Methyläther. Baryt (wasserfreier) zersetzt es in der Hitze in Propylphenyläther $C^3 H^7 \begin{matrix} | \\ C^6 H^5 \end{matrix} O$, den man auch viel leichter durch Einwirkung von Jodpropyl auf Phenolkallium bereiten kann. Der Aether stellt eine farblose, bei $190-191^\circ$ siedende Flüssigkeit von der Dichte 0.968 bei 20° dar.

Salpetrigsaures Propyl bildet sich neben anderen Produkten, beim Einleiten von salpetriger Säure in Propylalkohol. Farblose, bei 43–46° siedende Flüssigkeit, welche bei 21° die Dichte 0.935 besitzt, und deren Zusammensetzung der Formel $\left. \begin{matrix} \text{C}^3 \text{H}^7 \\ \text{NO} \end{matrix} \right\} \text{O}$ entspricht.

Hr. Melsens benutzt die grosse Absorption der Gase durch Holzkohle zur Verflüssigung der ersteren. Er füllt den einen Schenkel der \wedge förmigen Faraday'schen Röhre mit den gesättigten Kohlenstücken und erhitzt diesen Theil im Wasserbade, während er den anderen in einer Kältemischung abkühlt. Er hat so Chlor, Ammoniak, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Bromwasserstoff, Cyangas verdichtet. Er hat ferner beobachtet, dass beim Zusammenbringen von ausgeglühter Holzkohle mit Flüssigkeiten häufig bedeutende Temperaturerhöhung eintritt, und dass die Kohle die Flüssigkeiten hartnäckig zurückhält. Das Phänomen tritt besonders deutlich mit Brom auf. Diese Erscheinungen bilden schöne Vorlesungsversuche.

Hr. Ditte hat eine Reihe krystallisirter Borate auf trockenem Wege erhalten. Er erhitzt zu diesem Zwecke das durch Fällung erhaltene amorphe Borat oder die Elemente, welche zu seiner Bildung nöthig sind, in einem Platintiegel, der ein Gemenge gleicher Molecüle Chlorkalium und Chlornatrium enthält, und dessen Boden stärker als der obere Theil erhitzt ist. Unter diesen Bedingungen löst sich das Borat der heisseren Stelle in den Chloriden auf und setzt sich an den kälteren Theilen in krystallinischer Form ab.

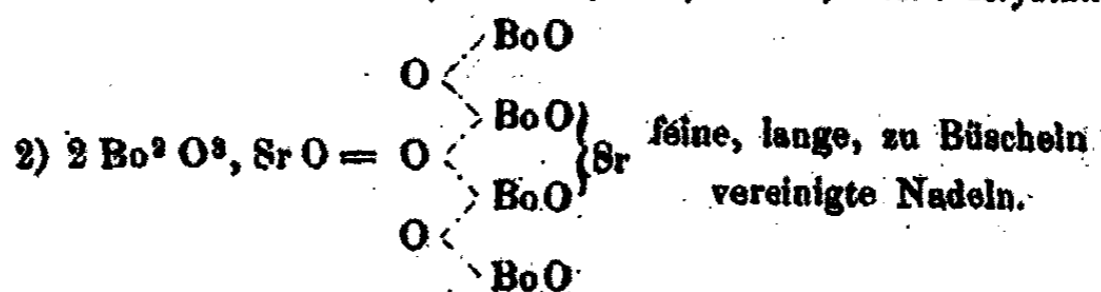
Er hat so folgende Salze erhalten:

Calciumborate: 1) $\text{Bo}^2 \text{O}^3, \text{CaO} = \left. \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \right\} \text{Bo} \text{---} \text{Ca} \text{---} \left. \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \right\} \text{Bo}$ in vierseitigen durchsichtigen Prismen oder häufig in zu gestreiften Aggregaten vereinigten Blättern.

2) $2 \text{Bo}^2 \text{O}^3, 3 \text{CaO} = \left. \begin{matrix} \text{O} & \text{Bo} \left\{ \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \right\} \text{Ca} \\ \text{O} & \text{BoO} \\ \text{O} & \text{BoO} \end{matrix} \right\} \text{Ca}$ in langen prismatischen Krystallen.

3) $3 \text{Bo}^2 \text{O}^3, 2 \text{CaO} = \left. \begin{matrix} \text{O} & \text{BoO} \\ \text{O} & \text{BoO} \\ \text{O} & \text{BoO} \end{matrix} \right\} \text{Ca} \\ \left. \begin{matrix} \text{O} & \text{BoO} \\ \text{O} & \text{BoO} \\ \text{O} & \text{BoO} \end{matrix} \right\} \text{Ca}$ in grossen glänzenden Blättern.

Strontiumborate: 1) $\text{Bo}^2\text{O}^3, \text{SrO}$, kurze, dicke Krystalle.



3) $2 \text{Bo}^2\text{O}^3, 3 \text{SrO}$, kleine abgeplattete Prismen.

4) $3 \text{Bo}^2\text{O}^3, 2 \text{SrO}$, grosse viersaitige Prismen mit gestreiften Flächen.

Hr. H. Gal theilt mit, dass er durch Einwirkung von Salpetersäure auf Bromal Tribromessigsäure $\text{C}^2\text{HBr}^3\text{O}^2$ erhalten hat; Alkalien zersetzen sie in Ameisensäure und Bromoform. Sie bildet schön krystallisirte Salze.

Hr. Divers reclamirt die Priorität für die Untersuchungen über die Einwirkung von Ammoniumgas auf Ammoniaknitrat, welche Hr. Raoult im Monate Mai veröffentlicht, die aber Hr. Divers schon im October vergangenen Jahres der *Royal Society* zu London vorgelegt hatte.

Academie, Sitzung vom 13. October.

Hr. Colladon reclamirt die Priorität für den Apparat zur Verdichtung der in Gasen schwebenden Flüssigkeitstheilchen, welchen die HHrn. Pelouze und Andouin vor Kurzem beschrieben (siehe oben). Hr. Colladon hatte dieselbe Vorrichtung schon im Jahre 1858 veröffentlicht.

Hr. E. Jannettaz hat beobachtet, dass beim Zusammenbringen, oder besser Zusammenreiben von Bleiglanz mit Kaliumbisulfat sich augenblicklich bedeutende Mengen Schwefelwasserstoff entwickeln. — Zinkblende giebt eine viel geringere Reaction und Antimonglanz, Pyrit, Zinnober, Silberglanz, Boulangerit, Zinkenit, Bournonit entwickeln keinen Schwefelwasserstoff. Kaliumbisulfat kann daher zur Auffindung des Bleiglanzes in Mineralien dienen.

Academie, Sitzung vom 20. October.

Hr. Ditte giebt als Fortsetzung seiner Arbeit über krystallisirte Borate:

Bariumborate: 1) $2 \text{Bo}^2\text{O}^3, \text{BaO}$ in feinen kurzen Nadeln, die sich kreuzweise gruppiren. 2) $3 \text{Bo}^2\text{O}^3, 2 \text{BaO}$ in sechsseitigen kurzen Prismen mit Pyramiden.

Magnesiumborate: 1) $\text{Bo}^2\text{O}^3, \text{MgO}$ in feinen Nadeln oder dünnen Prismen. 2) $2 \text{Bo}^2\text{O}^3, 3 \text{MgO}$ in breiten, abgeplatteten, durchsichtigen Nadeln. 3) $4 \text{Bo}^2\text{O}^3, 3 \text{MgO}$ in langen, concentrisch gruppirten Nadeln.

Hr. Ditté hat ferner zwei Doppelborate dargestellt:

Magnesiumcalciumborat: $4 \text{Bo}^2 \text{O}^3, 3 \text{CaO}, 3 \text{MgO}$ in Prismen mit Pyramide.

Magnesiumstrontiumborat: $4 \text{Bo}^2 \text{O}^3, 3 \text{SrO}, 3 \text{MgO}$; die Krystalle sind den vorhergehenden sehr ähnlich, nur etwas kürzer.

Hr. P. Hautefeuille berichtet über künstlich krystallirte Chlorvanadate. Er hat Vanadinit künstlich durch Zusammenschmelzen von Vanadsäure, Bleiglätte und überschüssigem Chlorblei erhalten; die Krystalle sind denen des natürlichen Vanadinit sehr ähnlich und enthalten wie jener 3 Mol. Bleivanadat auf 1 Mol. Chlorblei.

Nur wenige Glormetalle können sich mit den Vanadaten vereinigen; die meisten werden durch Vanadsäure unter Bildung von Vanadoxychlorür und Metalloxyd zersetzt. Bei Anwendung von Chlorcalcium hat Hr. Hautefeuille ein krystallisirtes Chlorovanadat des Calciums erhalten, das Vanadsäure, Kalk und Chlorcalcium in den Verhältnissen von 1:3:1 enthält: $\text{V}^2 \text{O}^5, (\text{CaO})^3, \text{CaCl}^2$. Die Krystalle gehören dem rhombischen System an:

$$\infty \text{P} : \infty \text{P} = 97^\circ 6', \infty \text{P} : \infty \text{P} = 138^\circ 48'$$

und sind mit denen des Wagnerits isomorph. Dichte 4.01, Farbe matt weiss, Diamantglanz.

Hr. Vincent legt der Academie seine Arbeit über die Bildung von Methylamin bei der trocknen Destillation des Holzes vor; ich habe hierüber schon früher berichtet. Er führt aber hier noch Versuche an, welche beweisen sollen, dass sich bei Einwirkung von Ammoniak auf Aceton Methylamin und Aldehyd bildet (?), wofür er die Gleichung giebt: $\text{C}^3 \text{H}^6 \text{O} + \text{NH}^3 = \text{NH}^2 (\text{CH}^3) + \text{C}^2 \text{H}^4 \text{O}$, und dass das Methylamin der Destillationsprodukte einen ähnlichen Ursprung hat.

348. Specificationen von Patenten für Frankreich.

94532. Porter und Lane. „Verbesserter Apparat zur Gasbereitung.“

Datirt 14. März 1872.

Der Apparat besteht aus einer verticalen Retorte, die sich oben trichterförmig erweitert, und die unten mit einem Raume zum Auffangen der Coaks in Verbindung steht. Im Innern des cylindrischen Theiles der Retorte bewegt sich eine Archimedische Schraube, welche die Kohle von oben nach unten schiebt und sie beständig mit den heissen Retortenwänden in Berührung bringt. Die Schnelligkeit der Schraube ist so geregelt, dass die in den unteren Raum gelangende Kohle vollständig entgast ist. Das Patent beschreibt ausserdem den Ofen, in dem diese Retorte erhitzt wird.

94536. Sanial und Bérouton, Lyon. „Bleichen animalischer Fasern.“

Datirt 5. März 1872.

Es wird dazu eine verdünnte Lösung (2° Baumé) von Kaliumsulfid, Kaliumpolysulfid, Kaliumsulfhydrat oder den entsprechenden Natriumverbindungen angewendet. Die Operation wird bei Seide in der Siedehitze, bei Wolle bei 50° ausgeführt. Zu demselben Zwecke können Lösungen von Thonerdekali oder Natron benutzt werden; aber in diesem Falle nimmt die Seide eine gewisse Menge Thonerde auf.

94547. Dorville. „Fabrikation von Papier oder Carton.“

Datirt 9. April 1872.

Der Erfinder verwerthet die erschöpfte Lohe, die bisher nur als Brennmaterial gedient, allein oder mit anderen Stoffen gemengt, zur Bereitung von Papier und Carton.

94550. Farez und Boulanger, Douai (Dép. du Nord).

„Schmieröl für Maschinen.“

Datirt 11. April 1872.

Die Specification giebt an, dass man durch Vermischen von fetten Ölen oder Fetten mit passenden Mengen klaren und schwer flüchtigen Steinöls vortreffliches Maschinenöl bereiten kann. Das Steinöl wird auf folgende Weise vorbereitet: die flüchtigen Theile werden durch Destillation entfernt, bis das Produkt bei 200° keine Dämpfe mehr ausgiebt; dann wird letzteres einer flüchtigen Reinigung unterworfen, mit Kalk behandelt, gewaschen und endlich filtrirt.

94553. Freydier-Dubreul. „Bereitung von Magnesiumsalzen.“

Datirt 9. April 1872.

In Wasser aufgeschwemmter calcinirter Dolomit wird durch schweflige Säure (durch Verbrennen von Schwefel oder Rösten von Pyriten dargestellt) zersetzt und in Bisulfid verwandelt, sodann mit einer zweiten Portion Dolomit gesättigt, der aus neutralen Sulfiten bestehende Niederschlag abfiltrirt und geröstet. Die Sulfite verwandeln sich in Sulfate, aus denen man die schwefelsaure Magnesia durch Wasser auszieht. — Man kann auch die Sulfite mit Kohle erhitzen und sie hierdurch in Schwefelmetalle verwandeln.

Ersetzt man in der obigen Reaction die schweflige Säure durch Schwefelwasserstoff, so erhält man direct Schwefelmetalle, und wenn man Dolomit anwendet, den man nur mässig in geschlossenem Raume geglüht hat, der folglich den grössten Theil des Calciums noch als Carbonat enthält, während das Magnesium zum grössten Theile als Oxyd vorhanden, so löst sich das Magnesium allein auf. — Endlich kann man die Trennung von Magnesia und Kalk mittelst Zucker bewerkstelligen, indem man zum Klären der Zuckersäfte calcinirten Dolomit an der Stelle von Aetzkalk anwendet. Der Kalk löst sich in der Form von Zuckerkalk auf, während die Magnesia unlöslich bleibt. Die so erhaltenen an Magnesia sehr reichen Produkte können nach den bekannten Verfahren leicht in reine Magnesiumsalze übergeführt werden.

94553. Guion. „Destillation ammoniakalischer Wässer.“

Datirt 15. März 1872.

Die gewöhnlich zur Destillation ammoniakalischer Wässer angewendeten Stulensysteme verstopfen sich zu leicht und erfordern häufige Reinigung. Das Patent beschreibt einen Apparat, der diesen Uebelstand beseitigt und überdies eine ganz continuirliche Arbeit ermöglicht; derselbe ist ferner sehr leicht auseinander zu nehmen.

Er besteht aus einer Reihe parallelepipedischer Kästen, die stufenweise einander folgen und mit zwei Tubulaturen an ihrem unteren Theile und ebenso mit zwei oben versehen sind. Durch den einen unteren Tubulus tritt Dampf ein, durchstreicht die Flüssigkeit des Kastens, tritt durch eine der oberen Tubulaturen aus und gelangt in den unteren Theil des darauf folgenden Kastens u. s. w. Durch die zweite der unteren Tubulaturen tritt die Flüssigkeit aus und fließt in den darunter stehenden Kasten. Zwei entgegengesetzte Ströme durchstreichen folglich den Apparat: ein aufsteigender Dampfstrom, welcher an Ammoniak immer reicheres Wasser antrifft, oben aus dem Apparate austritt und in die Condensationsvorrichtungen gelangt, ein abwärts fließender Strom ammoniakalischen Wassers, der, unten angelangt, sein Ammoniak vollständig abgegeben hat und durch einen Heber ausfließt.

94563. Margueritte, Paris. „Klärung von Cloakenwässern.“

Datirt 15. März 1872.

Die Klärung wird auf eine continuirliche Weise mittelst einer Reihe horizontaler oder verticaler Centrifugalapparate erzielt; die Zahl dieser Apparate muss genügend sein, damit das Wasser, nachdem es sie alle durchlaufen, vollkommen klar aus dem letzten tritt.

94575. Bajault und Roche. „Stahlbereitung.“

Datirt 18. März 1872.

Siehe diese Berichte IV, S. 69.

94576. Bizot, Akar & Co. „Apparat zur Sättigung des Gases mit Kohlenwasserstoffen.“

Datirt 26. Februar 1872.

Die Specification beschreibt einen Apparat zum Sättigen des Gases mit Kohlenwasserstoffdampf, der den Vortheil darbietet, dass man ihn füllen und leeren kann, ohne ihn ausser Betrieb zu setzen, und dass der Grad der Sättigung von der Höhe des Flüssigkeitsstandes unabhängig ist. Das Eintritts- und Austrittsrohr sind an einem Schwimmer befestigt, der sie beständig in einer constanten Höhe von der Flüssigkeit erhält; sie sind durch einen sehr langen, aus Pferdehaaren bestehenden feinen Kamm getrennt, der in die Kohlenwasserstoffschicht eintaucht, und den das Gas durchstreichen muss.

94579. Caignet und Delanne, Paris. „Desinfectionsmittel.“

Datirt 27. Januar 1872.

Die Patentinhaber wenden als Desinfectionsmittel ein Produkt an, das sie Phenoläther (*äther phénique*) nennen und durch Destillation des benzoesauren Kupfers darstellen. Es ist dies ein krystallisirter, in Alkohol löslicher, in Wasser dagegen unlöslicher Körper, der einen sehr angenehmen Geruch besitzt und deshalb dem Phenol vorzuziehen ist.

94581. Devillez. „Schmelzofen für die Glasindustrie.“

Datirt 18. März 1872.

Es wird hier ein Ofen mit mehreren Etagen beschrieben, der eine continuirliche Arbeit gestattet und dadurch eine Ersparnis an Brennmaterial erzielt. Die Rohprodukte werden in den Tiegeln der oberen Etage geschmolzen und sodann in die Tiegel der darunter liegenden abgelassen; endlich, nachdem die Glasmasse hier einige Zeit in ruhigem Flusse gewesen und die festen Theile abgesetzt, lässt man sie in einem bedeckten Tiegel fließen, woraus sie verarbeitet wird.

94585. Godefroy & Co, Paris. „Anwendung des Anilinschwarzes zum Färben der Haare.“

Datirt 19. März 1872.

Die Erfinder behalten sich die Anwendung des aus Anilinsalz und Chromaten (besonders Ammoniumchromat) bereiteten Anilinschwarzes zum Färben der Haare, Federn, Hüte, sowie zum Zeichnen der Leinwand vor.

94622. Parkes. „Verbesserungen in der Eisenfabrikation.“

Datirt 28. März 1872.

Die Erfindung besteht in dem Zusatze von Nickel oder Kupfer, oder Legirungen dieser Metalle, bei dem Bessemer Process. Man entkohlt so weit wie möglich, fügt nur die Hälfte der gewöhnlich angewendeten Menge Spiegeleisen und circa $\frac{1}{2}$ pCt. der angegebenen Metalle zu. Die anzuwendende Menge der letzteren hängt von der Bestimmung des Eisens ab; wenn es gewalzt werden soll, so darf man 1 Th. Metall auf 60 Th. Eisen nicht überschreiten.

Der Patentinhaber setzt dem Eisen in gewissen Fällen grosse Mengen Phosphor zu, um schöne Gussstücke zu erzielen. Das letztere Produkt zeichnet sich durch die fast vollständige Abwesenheit von Kohle aus.

94656. Larmanjat. „Mittel zum raschen Erhärten von aus Cement angefertigten Gegenständen.“

Datirt 23. März 1872.

Es wird zum raschen Hartmachen von künstlichen Steinen, Platten und sonstigen Gegenständen aus Cement oder hydraulischem Kalk, vorgeschlagen, Wasserdampf bis in die innersten Poren einzuspritzen. Das Patent beschreibt einen diesen Zweck erfüllenden Apparat.

94658 und Zusätze. Lepet Ainé, Frères & Co. „Ueberhitzer für Schmelzöfen.“

Datirt 5. Februar 1872.

Der Ueberhitzer besteht aus einer Röhre, die durch die Gase des Tiegel-schmelzofens erhitzt wird, und durch welche ein Luftstrom in den Ofen getrieben wird. Die Patentinhaber benutzen auch die verlorene Wärme des Ofens zur Destillation von Steinkohle in passenden Retorten und erhalten so Gas, welches sie in dem Herde verbrennen und Coaks, die das Brennmaterial des Schmelzofens bilden.

94694. Maring und Mertz. „Verbesserungen in der Gasbereitung.“

Datirt 25. März 1872.

Die Specification beschreibt einen Apparat zur Herstellung von Leuchtgas mittelst Oelen. Derselbe besteht aus einer verticalen Retorte, deren Boden mit Rinnen (zur Vergrösserung der Oberfläche) versehen ist. Ungefähr in der halben Höhe befindet sich eine Scheidewand, die zwei Ventile trägt und eine dritte Oeffnung zum Einführen der Oele besitzt. Die Oele gelangen auf eine darunter befindliche mit vielen Löchern versehene Platte, die an den beiden Ventilen befestigt ist, und fliessen endlich auf den Boden der Retorte, wo sie sich zersetzen und Gas erzeugen. Sobald die gasförmigen Produkte eine gewisse Spannung erlangt haben, öffnen sie die Ventile, welche kurz darauf sich wieder schliessen und so der durchlöcherten Platte einen Stoss mittheilen, der das anhängende Oel niederfallen macht. Beim Austritt aus der Retorte durchstreichen die Gase eine Schicht Wasser und gelangen sodann in die Reinigungsapparate.

94700. Smith. „Schutz vor Rost.“

Datirt 26. März 1872.

Englisches Patent No. 634, 1872. Diese Berichte VI, S. 77.

94713. Funkhouser, Brown und Bouvier. „Nachahmung von Leder, Wachstuch u. s. w.“

Datirt 29. März 1872.

Um Papier, Leinwand oder andere Gewebe undurchdringlich zu machen und ihnen die Eigenschaften von Leder aller Art, von Wachstuch u. s. w. zu geben, werden die Stoffe in der Hitze in Glycerin von 20 oder 25° Baumé, dem man kohlensaure Alkalien zugesetzt, eingetaucht.

94720. Marix. „Verwerthung der Seifenwässer der Wollfabrikation.“

Datirt 17. April 1872.

Dieselben werden mit Kaliumbichromat, dem man Salzsäure und Salpetersäure zugesetzt, behandelt und sodann durch Sackfilter filtrirt. Die auf den letzteren bleibenden Fettsäuren werden gewaschen und wieder in Seife verwandelt. In einem Zusatze wird die Reinigung der so erhaltenen Seife besprochen.

94747. Dodé (repräsentirt durch Vinck); Paris. „Herstellung von Spiegeln mittelst einer Legirung von Gold und Platin.“

Datirt 4. April 1872.

Die Specification beschreibt zuerst die verschiedenen Manipulationen, denen die Spiegelscheibe unterworfen wird, um ihr vollkommene Ebenheit und Glanz zu geben. Sodann wird mit dem Pinsel eine Schicht der unten angegebenen Composition aufgetragen und in einem passenden Ofen bei Rothglühhitze aufgeschmolzen; wenn nöthig, wird die Operation wiederholt.

Zur Bereitung der Composition löst man 500 Grm. Platin in Königswasser, setzt der erkalteten Lösung 5 Liter Wasser und 2 Kil. Ammoniak zu, wäscht den entstehenden Niederschlag aus und trocknet ihn. Darauf behandelt man ihn mit 50 Grm. Salzsäure, 50 Grm. Salpetersäure, setzt nach Auflösung 50 Grm. Wasser zu und dampft von Neuem ein. Der trockene Rückstand wird gerieben und langsam mit 2000 Grm. Lavendelessenz, 100 Grm. Terpentinöl und 25 Grm. geschwefeltem Terpentinbalsam (*baume de soufre terébinthine*) versetzt. Andererseits löst man 30 Grm. Gold in Königswasser, dampft zur Trockne und setzt 500 Grm. Wasser und dasselbe Volumen Aether hinzu; man schüttelt, trennt die Aetherschicht, gießt sie in die Platinlösung und läßt den Aether langsam verdunsten. Endlich fügt man der Lösung ein feingeriebenes Gemenge von 50 Grm. Bleiglätte, 50 Grm. borsaurem Blei und 100 Grm. Lavendelöl zu. schüttelt einige Minuten und trägt mit dem Pinsel auf.

94754. Guétat, aîné, Lyon. „Verwerthung der Chrombäder der Färbereien und Druckereien.“

Datirt 6. April 1872.

Das Bad wird mit einer Säure versetzt, ablatzen gelassen und abgezogen. Wenn es möglich, die fremden Stoffe des Bades durch ein passendes Reactif niederschlagen, so kann das Bad von Neuem dienen; im anderen Falle fällt man die Chromsäure als Chromgelb aus.

94760. Poirier, Nantes. „Ofen zum Kalkbrennen.“

Datirt 16. April 1872.

Die Specification beschreibt einen Ofen zum Kalkbrennen von continuirlichem Gange, der gegenüber den anderen Oefen eine Ersparnis an Brennmaterial erzielt.

Berichtigungen:

- No. 14. Seite 1102, Zeile 2 v. u. lies: „58°“ statt: „50°.“
- - 1102, letzte Zeile lies: „8.78“ statt: „8.87.“
- - 1108, Zeile 4 v. o. lies: „chlorwasserstoffsäures Anilin“ statt: Chlor-
ammonium.

Für die nächste Sitzung (10. Novbr.) ist angekündigt:

H. Vogel: Ueber die Empfindlichkeit photographischer Platten für die sogenannten unwirksamen Farben.

(NB. Redner wird bei dieser Gelegenheit die Anwendung der *laterna magica* als Demonstrations-Mittel für Vorlesungen praktisch erläutern.)

Sitzung vom 10. November 1873.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung werden gewählt:

als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Dr. Carrington Bolton, Columbia College New-York,
Prof. Dr. Felix Wreden in Warschau (Universität),
Charles W. Vincent, Bibliothekar der Royal Institution,
10. Albemarle Street, London,
Watson Smith, Brook Cottage Penkele near Warrington,
Dr. J. M. van Bemmelen, Director der höheren Bürger-
schule zu Arnheim (Niederlande),
Richard Friedrich, stud. med. in Leipzig, Täubchen-
weg 5. II,
Alfred Kretschmar, stud. med. in Leipzig, Raustädter
Steinweg 11,
Bernhard Peitzsch, stud. chem. in Leipzig, Braugasse 10,
Richard Conrad, stud. chem. in Leipzig, Hallesches
Gässchen 8,
Hermann Welde, stud. chem. in Leipzig, Eisenbahn-
strasse 25,
Tscherniack, stud. chem. in Zürich, Plattenstrasse 1,
C. Schraube, Militärpharmaceut in Strassburg (Garnison-
lazareth),
Du Cellié Müller, Techniker in Amsterdam (Vondel Straat),
Dr. Kachler, Adjunct der Chemie in Prag.

Der Präsident begrüsst als Gast Hrn. Dr. Lawrence Smith aus Louisville (Kentucky), welcher der Sitzung beiwohnt.

Der Präsident macht ferner die Mittheilung, dass Hr. Hugo Schiff das Honorar für seine chemischen Correspondenzen aus Florenz dem Liebig-Denkmal zugewiesen habe und spricht ihm hierfür den Dank des Comité's aus.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

- 1) Smith: *Scientific Researches*. Vom Verf.
- 2) Pinner: *Repetitorium der anorg. Chemie*. Vom Verf.
- 3) Wiebel: *Die Insel Kephallonia und die Meermühlen von Argostoli*. Vom Verf.

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

- 1) Deutsche Industriezeitung. No. 44, 45.
- 2) Annalen der Landwirtschaft. No. 88—89.
- 3) *Revue scientifique*. No. 18.
- 4) Chemisches Centralblatt. No. 44.
- 5) Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 169. 1, 2, 3.
- 6) *Revue hebdomadaire*. No. 40.
- 7) Sitzungsberichte der Kaiserl. Academie der Wissenschaften zu Wien April und Mai.
- 8) *Moniteur scientifique*. Novembre.
- 9) *Bulletin de la Société chimique de Paris*. Nos 8, 9.
- 10) Neues Repertorium der Pharmacie. Bd. 22. 10.

Mittheilungen.

349. Albert Theegarten: Ueber Chlorbromaceton.

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

Es ist bekannt, dass die Haloidwasserstoffsäuren, mit Ausnahme der Jodwasserstoffsäure, mit dem Glycerin unter Bildung der Chlor- oder Bromhydrine eine zweifache Umsetzung eingehen, und dass, wie zuerst Markownikoff¹⁾ und später Glutz und Fischer²⁾ zeigten, bei der Oxydation des Dichlorhydrins Dichloraceton erhalten wird, welches dem durch directe Einwirkung von Chlor auf Aceton erhaltenen isomer ist. Der Theorie nach sind zwei isomere Dichloracetone von folgender Formel denkbar:



In der That sind beide erforscht. Das eine davon wurde durch directe Einwirkung von Chlor auf Aceton und das andere durch Oxydation des Dichlorhydrins mittelst Chromsäuremischung erhalten.

Bis jetzt ist aber kein Aceton bekannt, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch verschiedene Halöide substituirt sind, und das erhalten werden kann, sowohl durch directe Substitution der Wasserstoffe durch verschiedene Halöide, als auch durch Oxydation der gemischten Haloidhydrine. — Nachdem durch Oxydation des Dichlorhydrins ein isomeres Dichloraceton erhalten wurde, war unter denselben Umständen auch für das von Reboul beschriebene Chlorbromhydrin dasselbe zu erwarten. Dieses Gegenstandes erwähnt auch

¹⁾ Diese Ber. IV, S. 562.

²⁾ Journal für praktische Chemie (neue Folge) IV. Bd., S. 112, 554.

schon Markownikoff¹⁾ in seinem Aufsatz über die Oxydation des Dichlorhydrins.

In Nachstehendem will ich über die näheren Umstände in Betreff der Entstehungsweise und über die Eigenschaften des Chlorbromacetons aus Chlorbromhydrin Einiges mittheilen.

Das Chlorbromhydrin wurde durch Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure auf Epichlorhydrin erhalten und die Oxydation und Reinigung des Produktes nach der von Markownikoff für Dichlorhydrin angegebenen Methode ausgeführt.

Bei der fractionirten Destillation wurden der Reihe nach die Portionen aufgefangen, welche zwischen 176—178°, 178—183°, 183—188° siedeten. Alle drei Destillate wurden mit Eis umgeben. Schon nach Verlauf einer halben Stunde schieden sich reichlich Krystalle aus, welche durch Auspressen zwischen Papier und Umkrystallisiren aus absolut reinem Aether gross und rein erhalten wurden. Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Elementaranalyse mit chromsaurem Blei folgende Daten:

- | | |
|-------------------|-------------------|
| 1) C = 20.73 pCt. | 2) C = 20.55 pCt. |
| H = 2.59 pCt. | H = 2.62 pCt. |

Die Theorie fordert für C_2H_3BrClO

C = 20.99 pCt.

H = 2.88 pCt.

Zur Bestimmung der Haloide wurde die Verbindung von saurem schwefligsaurem Natron mit dem Chlorbromaceton angewandt:

0.3662 gaben: Cl = 12.78 pCt. und Br = 29.54 pCt.

$CH_2ClCOCH_2Br, SO_2, NaH$ fordert

Cl = 12.86 und Br = 29.03 pCt.

Das Chlorbromaceton stellt einen Körper in gut ausgebildeten Krystallen von äusserst stechendem Geruch dar, der in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich ist. Es schmilzt bei 34—35.5° und erstarrt erst wieder bei 24°. Sein Siedepunkt liegt zwischen 177—180°.

Dass dieser Körper ein Acetonderivat ist, beweist seine Fähigkeit, eine in glänzenden Schuppen krystallisirende Verbindung mit saurem schwefligsaurem Natron zu geben. Dabei lässt sich die Form dieser Krystalle scharf von der entsprechenden Verbindung des Dichloracetons, erhalten aus Dichlorhydrin, unterscheiden; im Allgemeinen ist jedoch das Chlorbromaceton in seinen anderen Eigenschaften von Letzterem wenig verschieden. Seine Formel wird folgende sein: $OH_2BrCOCH_2Cl$.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Neu-Russischen Universität zu Odessa.

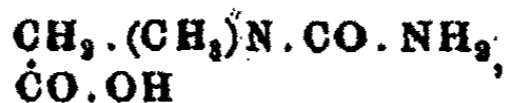
¹⁾ Journal der Russ. chem. Gesellsch. 1878.

360. H. Huppert: Zur Geschichte der Uramidosäuren.

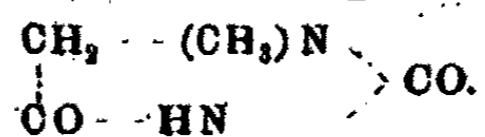
(Eingegangen am 5. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

E. Salkowski¹⁾ hat in seinem Bericht über die Synthese der Taurocarbaminsäure die Vermuthung ausgesprochen, dass sich das Sarkosin in gleicher Weise in die Verbindung $C_4H_7N_2O_3$ werde überführen lassen, welche O. Schultzen²⁾ nach Fütterung von Sarkosin im Harn von Hunden aufgefunden hat. Nach Zusammensetzung und Eigenschaften lässt sich dieser Körper als Methylhydantoin säure (Methyluramidocapsäure) auffassen.

Schon vor längerer Zeit habe ich nun den Versuch gemacht, die Methylhydantoin säure synthetisch darzustellen und zu diesem Zwecke Sarkosin mit Harnstoff geschmolzen. Beide vereinigen sich in der That; aber es bildet sich dabei nicht Methylhydantoin säure.



sondern die um H_2O ärmere Verbindung, das Methylhydantoin



Das Produkt ist nach Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem Körper (Methylhydantoin) identisch, den man neben Sarkosin beim Kochen von Kreatin oder Kreatinin mit Barythydrat erhält. Ob sich die Methylhydantoin säure in anderer Weise, z. B. durch Behandeln von Sarkosin mit cyansaurem Kali, reiner erhalten lässt, werden weitere Versuche ergeben.

Die Fähigkeit der Amidosäuren, sich mit Harnstoff oder Cyansaure zu Substanzen zu vereinigen, welche der Hydantoin säure oder dem Hydantoin entsprechen, scheint übrigens eine allgemeine zu sein. Der schon ziemlich grossen Reihe bereits bekannter Verbindungen dieser Art glaube ich noch eine neue hinzufügen zu können: durch Schmelzen von Leucin mit Harnstoff hat mein Assistent, Hr. Franz Hofmeister, eine in Nadeln krystallisierende Verbindung erhalten, welche sich durch ihre Eigenschaften vom Leucin unterscheidet und die Uramidocaprinsäure sein dürfte. Mit der Untersuchung dieses Körpers ist Hr. Hofmeister noch beschäftigt.

Nach O. Schultzen entsteht der Harnstoff im Thierleibe nicht direct aus den Eiweisskörpern, sondern unter dem Einfluss einer Synthese aus den Amidosäuren der Fettsäurereihe (Leucin, Glycocoll). Es wäre demnach (und aus andern Gründen) anzunehmen, dass die

¹⁾ E. Salkowski, diese Ber. VI, 1198.

²⁾ O. Schultzen, diese Ber. V, 579.

Eiweisskörper im thierischen Organismus zunächst in dieselben Produkte gespalten würden, wie durch künstliche Zersetzungen der verschiedensten Art. Nun haben aber die Untersuchungen von Hlasiwetz und Habermann als solche Zersetzungsprodukte der Eiweisskörper, und zwar als die einzigen, Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure und Glutaminsäure kennen gelehrt, deren weitere Schicksale im Körper noch zu erforschen sind. Ist die Annahme von Schultzen bezüglich der Harnstoffbildung richtig, so liegt die Vermuthung nahe, dass die Asparaginsäure und die Glutaminsäure (oder wahrscheinlich richtiger das Asparagin und das Glutamin) in ähnlicher Weise die Muttersubstanzen der Harnsäure sind, wie die Amidosäuren der Fettsäurereihe die des Harnstoffs. Versuche, die ich in der Absicht angestellt habe, dem Asparagin den Carbaminsäurerest (aus Harnstoff und aus Cyansäure) hinzuzufügen, haben bis jetzt noch zu keinem Resultate geführt, sind aber noch nicht aussichtslos.

Ich werde diese auf die Bildung des Harnstoffs, der Harnsäure und des Kreatins Bezug habenden Fragen einer weiteren chemischen und physiologischen Prüfung unterwerfen.

In dieser Hinsicht ist der von Hrn. Hofmeister in meinem Laboratorium mit Bestimmtheit geführte Nachweis bemerkenswerth, dass das bei der Verdauung von Eiweisssubstanzen (Fibrin) durch Pankreatin entstehende Produkt, das „Pepton“, Nichts weiter ist, als ein Gemenge von Leucin, Tyrosin und wenigstens noch zwei anderen Substanzen, welche von den Eiweisskörpern ebensoweit abstecken, wie das Tyrosin und das Leucin. Man hat das Gemisch der verschiedenen Verdauungsprodukte, das Pepton, darum für eine einheitliche Substanz gehalten und den Eiweisskörpern an die Seite gestellt, weil es die allgemeinen Eiweissreactionen giebt. Hr. Hofmeister hat aber gefunden, dass den einzelnen von einander trennbaren Verdauungsprodukten auch nur einzeln die Eiweissreactionen zukommen. Das Tyrosin, und nur dieses, giebt die Millon'sche Reaction, eins der neuen Spaltungsprodukte, und gleichfalls bloss dieses, zeigt die sog. Biuretreaction, beide neue Körper geben aber die Xanthoproteinsäureprobe, und zwar jeder in verschiedener Weise. Wir hoffen diese neuen, sehr veränderlichen und darum schwer faasbaren Verdauungsprodukte, deren Existenz als unzweifelhaft erwiesen ist, genauer charakterisiren und nach einer weniger tief greifenden Methode, als die bisher angewandten, die primären Spaltungsprodukte der Eiweisskörper darstellen zu können. — Bei der Magenverdauung scheinen ausser dem Acidalbumin auch ebensolche primäre Spaltungsprodukte zu entstehen, die mit den bei der Pankreasverdauung gebildeten identisch oder doch nahe verwandt sein dürften; wir werden auch diese in den Bereich unserer Untersuchung ziehen.

Wenn man die Taurocarbaminsäure übrigens mit den übrigen

Uramidosäuren in Analogie stellt, wie das auch Salkowski selbst thut, und wovon abzusehen kein Grund vorliegt, so kommt ihr nicht

die von Salkowski aufgestellte Formel $\begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CH} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{H} \\ \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{matrix}$ zu, sondern

die Formel $\begin{matrix} \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH} \end{matrix}$, wenn man das Taurin selbst als eine Amidosäure betrachtet.¹⁾

Prag, Laboratorium für angewandte med. Chemie, 2. Novbr. 1873.

351. O. Hesse: Ueber die Santoninsäure.

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

Heldt stellte vor längerer Zeit Verbindungen von Santonin mit Natronhydrat, Barythydrat und andern Basen dar, aus welchen er bekanntlich das Santonin leicht mittelst Säuren wieder abscheiden konnte. In diesen Verbindungen schien das sonst indifferente Santonin die Function einer Säure übernommen zu haben, weshalb Gerhardt auch diesen Bitterstoff Santoninsäure nannte und die erwähnten Verbindungen als Salze dieser Säure ansah. Später wurde diese Ansicht als die richtige festgehalten, welche in Verbindung mit dem Umstand, dass sich das sogenannte Santoninnatron in Wasser sehr leicht löst und somit das wenig zugängliche Santonin unter den besten Verhältnissen dem Organismus zugeführt werden kann, die Veranlassung gewesen zu sein scheint, dass das Santoninnatron in die Pharmakopöa germ. aufgenommen wurde.

In der That scheidet die wässrige Lösung der fraglichen Verbindung, wie die genaunte Pharmakopöe verlangt, auf Zusatz einer Säure nach kurzer Zeit Santonin ab. Dasselbe präexistirt aber nicht in der Verbindung, sondern ist das Zersetzungsprodukt einer besondern Säure, welche ich Santoninsäure nenne. Die von Heldt dargestellten salzartigen Verbindungen sind wahre Salze dieser Säure, welcher die Formel $\text{C}_{15} \text{H}_{20} \text{O}_4$ zukommt; das Santonin hingegen ist das Anhydrid dieser Säure.

Man erhält die Santoninsäure, wenn man das officinelle Natrium santonicum in Wasser löst, die kalte klare Lösung mit verdünnter Salzsäure übersättigt und die hierdurch milchig gewordene Lösung sogleich mit Aether ausschüttelt, welcher die Säure aufnimmt und sie alsbald in körnigen Krystallen abscheidet. Durch Umkrystallisiren aus wenig Alkohol wird die Säure rein erhalten.

Die Santoninsäure bildet weisse rhombische Krystalle, welche am Lichte nicht gelb werden. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter in kochendem, und krystallisirt daraus beim Erkalten der

¹⁾ Vgl. hierzu die „Berichtigung“ von Salkowski in diesem Hefte. W.

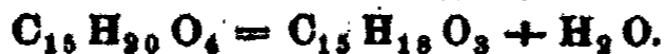
Lösung. Alkohol löst die Säure sehr leicht, namentlich beim Erwärmen und liefert bei seiner Verdunstung im Exsiccator hübsche, farblose, lichtbeständige Krystalle als Rückstand. Wasser bringt in der alkoholischen Lösung eine milchige Trübung hervor, bis sich später die Säure unter Klärung der Lösung als weisses Krystallpulver abscheidet. Aetzkali zur alkoholischen Lösung gebracht, verursacht nicht die geringste Färbung derselben.

Aether löst die Säure ziemlich schwer und lässt sie beim Verdunsten in körnigen, anscheinend octaëdrischen Krystallen zurück.

Dagegen löst Chloroform die Säure bedeutend leichter, jedoch schwieriger als das Santonin; indess scheint es, als ob die Santoninsäure durch Chloroform partiell zersetzt werde.

Die wässrige Lösung der Santoninsäure reagirt stark sauer. Sie zersetzt beim Erwärmen Kalkcarbonat und Soda unter Entwicklung von Kohlensäure, während sich zugleich die betreffenden Salze bilden. Diese Salze, von Heldt schon untersucht, sind Heftbeständig, reagiren alkalisch und färben sich auf Zusatz von alkoholischer Aetzkallilösung nicht roth. Die Pharm. germ. bemerkt zwar, dass sich ihr Natrium santonicum mit alkoholischer Aetzkallilösung roth färbe; doch beruht diese Angabe auf einem Irrthum.

Wenn die Santoninsäure längere Zeit auf 120° C. erhitzt wird, so zersetzt sie sich in Santonin und Wasser nach der Gleichung.



Dem entsprechend verliert die Säure 6.80 pCt. = 1 Mol. H₂O (gefunden 6.82 pCt.). Der so erhaltene Rückstand giebt uns alle bekannten Reactionen des Santonins; seine wässrige Lösung übt daher auf blaues Lakmuspapier auch keinen Einfluss auf.

Die gleiche Zersetzung findet statt, wenn man zur wässrigen Lösung der Santoninsäure etwas Schwefelsäure hinzubringt. Nach kürzester Zeit erfolgt die Abscheidung von Santonin.

Verdünnte Salzsäure wirkt nicht so heftig auf die Santoninsäure ein, als Schwefelsäure; doch erfolgt auch hier nach kurzer Zeit die Zersetzung der Säure in der angeführten Weise. Wärme beschleunigt die Zersetzung; deshalb scheidet die erwärmte wässrige Lösung des Natriumsalzes beim Zumischen von Schwefelsäure oder Salzsäure fast augenblicklich Santonin ab.

Ich habe auch das Verhalten der Lösungen der Santoninsäure zu polarisirtem Licht studirt, werde jedoch darüber später bei einer andern Gelegenheit berichten.

Unmöglich war es mir, den Schmelzpunkt der Santoninsäure zu bestimmen, weil derselbe höher liegt, als die bezügliche Zersetzungstemperatur.

Ueerblicken wir nun die angeführten Thatsachen, so ergibt sich das interessante Resultat, dass das indifferente Santonin in Berührung

mit gewissen Hydraten gleichwohl 1 Mol. Wasser aufnimmt und so eine starke Säure bildet, in welcher allerdings die betreffenden Moleküle noch lose gebunden sind, allein beim längern Erhitzen der Säure mit Basen findet eine Umlagerung der Atome statt, indem sich, wie Cannizzaro und Sestino¹⁾ unlängst gezeigt haben, die beständige Santonsäure bildet, welche mit der Santoninsäure isomer ist, jedoch nicht in Santonin zurückverwandelt werden kann. Ich glaube nicht, dass dieser Sachverhalt dafür spricht, dass das Santonin, wie Berthelot behauptet, ein Phenol sei.

352. H. Landolt: Entgegnung auf die Bemerkungen des Hrn. Oudemans jun. über das Molekular-Drehungsvermögen der Weinsäure und ihrer Salze.

(Eingegangen am 10. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In Heft 15, S. 1166 dieser Berichte hat Hr. Oudemans jun. über meine ebendasselbst, Heft 14, S. 1073, befindliche Mittheilung eine Kritik abgegeben, aus welcher ich ersehe, dass mich derselbe völlig missverstanden hat.

Hr. Oudemans jun. legt mir zunächst die Behauptung unter, dass wenn das M. D. V. der Weinsäure = 1 gesetzt wird, dasjenige sämmtlicher saurer Tartrate ohne Unterschied des Metalls genau = 2 und das aller neutralen genau = 3 sei, somit die Abweichungen, welche sich bei den einzelnen Salzen von diesen Zahlen ergeben haben, einfach als Beobachtungsfehler bei Seite geworfen werden könnten. Er ereifert sich sodann energisch gegen das willkürliche Abrunden und Abkürzen von Zahlen und rechnet mir heraus, dass ich „ $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{10}$, ja sogar einmal $\frac{1}{2}$ des ganzen Quantums, worum es sich handelt“, ohne Anstand vernachlässigt habe.

Dieser ganze Vorwurf beruht auf einem argen Missverständniss, und ich muss denselben gänzlich zurückweisen. Es ist mir weder eingefallen, irgend eine meiner Beobachtungszahlen abzurunden, noch die oben angeführte Behauptung, welcher sicher kein Mensch Glauben schenken würde, aufzustellen. Wie in der Abhandlung S. 1075 zuerst ausdrücklich angegeben ist, stellen meine Bestimmungen des M. D. V. Zahlen dar, „bei welchen die Beobachtungsfehler in der Weise zu Tage treten, dass die Ganzen stets als sicher zu betrachten sind, und die Schwankungen in der ersten Decimale, häufig auch bloss erst in der zweiten auftreten.“ Die Beobachtungs-Tabelle S. 1076 zeigt nur Zahlen, welche durchschnittlich für die sauren Tartrate 42, für die neutralen 63, d. h. durchschnittlich das 2-, resp. 3fache der

¹⁾ Diese Ber. VI, S. 1201.

freien Weinsäure beitragen, dabei sich aber oft um mehrere Einheiten von einander unterscheiden. Dass diese Abweichungen als Versuchsfehler betrachtet und beseitigt werden können, ist in der Abhandlung nirgends ausgesprochen und auch nach der obigen Festsetzung der Genauigkeitsgrenzen ganz unzulässig. Ich glaubte, dass in dieser Beziehung keine besondere Erläuterung mehr nöthig sei. Da aber Hr. Oudemans jun die Sache dennoch irrig aufgefasst hat, so wiederhole ich den Schluss, den ich aus den Zahlen der betreffenden Tabelle zog, in Folgendem nochmals ausführlicher: „Wenn in der Weinsäure 1 At. H durch 1 At. Metall ersetzt wird, so erhöht sich das Drehungsvermögen des ursprünglichen activen Moleküls von 1 auf 2, mit geringen, aber bestimmten Abweichungen, welche durch die Natur des Metalls bedingt sind. In den Tartraten mit 2 At. Metall hat sich das D. V. des ursprünglichen Weinsäuremoleküls verdreifacht, unter Erleidung einer verhältnissmässig geringen Modification, welche für jedes Metall eine andere ist. — Behufs Abwehr des Vorwurfs führe ich endlich noch zum Ueberflusse an, dass die in der Abhandlung, S. 1077, angegebenen Berechnungen, welche zeigen, dass die spec. und mol. Drehung der Tartrate mit zwei verschiedenen Metallen genau das Mittel derjenigen der einfachen ist, selbstverständlich ganz unsinnig gewesen wären, wenn ich, wie Hr. Oudemans jun. meint, das M. D. V. aller dieser Salze vollkommen übereinstimmend angenommen hätte.

Hr. Oudemans findet es ferner befremdend, dass ich zur Vergleichung des M. D. V. der Weinsäure mit ihren Salzen für die erstere den Werth genommen habe, welcher einer Lösung von 7.69 Gr. in 100 C. C. entspricht. Eine Willkür hat hierbei durchaus nicht obgewaltet, denn, wie in der Abhandlung angegeben ist, war diese Quantität äquivalent den angewandten Salz mengen; es enthielten die Flüssigkeiten auf 1 Mol. activer Substanz stets 100 Mol. Wasser. Ich beabsichtigte von vornherein die Vergleichung weiter mit zwei andern äquivalenten, aber ebenfalls schwachen Concentrationen und schliesslich mit den daraus berechneten Werthen für unendlich grosse Wassermengen durchzuführen. Da die Versuche gleich anfangs ergaben, dass das Resultat im Wesentlichen sich nicht änderte, so blieb ich zunächst bei der einen Zahlenreihe. Die übrigen werden in der ausführlichen Abhandlung nachfolgen, deren Publikation ich in der kleinen Mittheilung ankündigte. Erst aus dieser, welche auch die sämtlichen Bestimmungen über die Camphersäure und Aepfelsäure enthalten soll, wird ein vollständiges Urtheil über die Sache möglich sein.

Die von Oudemans berechneten Zahlen sind nicht exact. Er vergleicht die Drehung, welche die Weinsäure bei unendlich grosser Wassermenge besitzt, mit den Drehungen der Salze bei beschränkter Wassermenge, von denen er gar nicht weiss, wie weit sie noch vom Maximum entfernt sind. Die von ihm erhaltenen Quotienten sind

sämmtlich zu klein und, wie z. B. beim Aethyltartrat, nicht richtig berechnet. Beim Anblick seiner Tabelle, in welcher er die M. D. V. der Substanzen einfach nach wachsenden Zahlen ohne Rücksicht auf die chemische Formel ordnet, wird allerdings „jeder Vorurtheilsfreie gestehen müssen, dass hier von einem einfachen Verhältnisse nicht die Rede sein kann.“ Auf diese naive Weise lässt sich, um Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und Drehung zu erkennen, in der That nicht verfahren; Hr. Oudemans jun. würde aber sofort auch mit Hilfe seiner bloss angenäherten Zahlen einfache Verhältnisse gefunden haben, wenn er die Salze richtig, und zwar in nachstehender Weise gruppiert hätte.

	[M] _D	Diff.		[M] _D	Diff.
				Oudemans	
H. H. C ₄ H ₄ O ₆	22.59	20.25	oder	1	0.90
NH ₄ . H	42.84	20.20		1.90	0.90
NH ₄ . NH ₄	63.04			2.80	
H. H. C ₄ H ₄ O ₆	22.59	18.60	oder	1	0.83
Na. H	41.19	18.66		1.83	0.82
Na. Na	59.85			2.65	

u. s. w.

Es zeigt sich also für das wiederholte Eintreten desselben Metallatoms die nämliche Erhöhung; dieselbe ist dabei eine ungleiche für die verschiedenen Metalle. Ich bemerke dazu aber ausdrücklich, dass die obigen Differenzen sich noch etwas erhöhen, wenn für die Salze diejenigen Werthe genommen werden, welche sie bei unendlich grosser Wassermenge besitzen.

Schliesslich möchte ich mir erlauben, Hrn. Oudemans jun. bei weiteren Entgegnungen einen passenderen Ton zu empfehlen. Man muss grössere Verdienste, als er hat, besitzen; um zu der Sprache berechtigt zu sein, welche er nicht nur gegen mich, sondern besonders auch gegen zwei seiner holländischen Collegen angewandt hat, denen er „grösste Willkür — vollkommenes Missverständniss dessen, was zur Feststellung eines Naturgesetzes gefordert wird“ u. s. w. vorwirft, ihre Namen übrigens dabei sorgfältig verschweigt.

Aachen, 8. November 1873.

353. H Tappelner: Vorläufige Mittheilung über die Cholsäure.
(Eingegangen am 10. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die jüngst erschienene Mittheilung von Hrn. F. Baumstark: „Untersuchungen über die Cholsäure“¹⁾ veranlassen mich, über den jetzigen Stand meiner Arbeiten über denselben Gegenstand eine kurze Mittheilung zu machen.

Meine Arbeiten über die Cholsäure²⁾ begannen zu Anfang vorigen Semesters mit der Darstellung des schon von Hoppe-Seyler beschriebenen Aethyläthers der Cholsäure. Durch Behandlung desselben mit Acetylchlorür hoffte ich dann das Dasein und die Anzahl von Hydroxylen in der Cholsäure endgültig festzustellen. Zur Darstellung des Aethyläthers verfuhr ich Anfangs genau nach den Angaben Hoppe-Seyler's; es gelang mir indess auch nach wiederholten Versuchen nicht, ein krystallinisches Produkt zu erhalten.

Ich hatte anfangs, da Hoppe-Seyler nicht angiebt, wie lange er die alkoholische Lösung der Cholsäure der Einwirkung der Salzsäure ausgesetzt hielt, dieselbe nach der Sättigung mit Salzsäure ungefähr einen halben Tag stehen lassen. Die Erfolglosigkeit dieser Versuche veranlasste mich, die Zeit der Einwirkung der Salzsäure zu variiren. Als ich damit bis auf 4 Stunden zurückging, gelang es mir, krystallinische Produkte zu erhalten. Bei diesen neuen Versuchen wurde ich auch mit einem Verfahren bekannt, durch dessen Anwendung die Darstellung und Reinigung des Aethyläthers viel rascher und vollkommener gelingt, als nach dem von Hoppe-Seyler befolgten. Die dabei stattfindenden Vorgänge sind folgende: Nachdem die alkoholische Lösung der Cholsäure nach der Sättigung mit Salzsäuregas noch 3–4 Stunden stehen gelassen, fällt beim Verdünnen mit Wasser der Aether als schneeweisse milchige Trübung, an den Gefässwandungen als zähflüssiger Ueberzug. Wird hierauf kohlen-saures Natron zugesetzt, so hellt sich die Flüssigkeit bedeutend auf, ohne jedoch vollständig klar zu werden; an der Oberfläche erscheinen schwach gelblich gefärbte zähflüssige Massen, die nach wenigen Minuten in harte krystallinische Klumpen verwandelt sind; auch die Trübung ist verschwunden und hat feinen, in der Flüssigkeit suspendirten Nadelgruppen Platz gemacht. Die Krystalle werden abfiltrirt, in Alkohol gelöst, und dieser mit Wasser stark verdünnt. Der Aether fällt als milchige Trübung, die nach halbtägigem Stehenlassen in schneeweisse, lange, oft das ganze Becherglas durchsetzende Nadelgruppen sich verwandelt hat. Am Boden des Gefässes sitzen häufig

¹⁾ Die Ber. VI, S. 1185.

²⁾ Ich schliesse mich dem Vorgange Hrn. F. Baumstark's an, für die Bezeichnung Strecker's „Cholalsäure“ den älteren und in die jetzige Nomenklatur besser passenden Namen Cholsäure zu wählen.

gelbliche, kleine Mengen krystallinischen Aethers einschliessende Massen, von welchen die Krystalle sich leicht mechanisch trennen lassen; allenfalls anhängende Spuren derselben können durch einigemale wiederholtes Auflösen der Krystalle in Alkohol und Fällen mit Wasser nach dem Auskrystallisiren des Aethers leicht entfernt werden. Auf dieselbe Weise gewirnt man auch einen Theil des von den gelben Massen eingeschlossenen Aethers noch rein.

Die nach dem eben angegebenen Verfahren dargestellte krystallinische Substanz, stimmt mit der von Hoppe-Seyler beschriebenen vollkommen überein und giebt die allgemeinen Reactionen der Aether; zwei damit vorgenommene Analysen stimmten in ihren Resultaten mit der erwarteten Formel überein. Eine Probe davon auf 140° C. im Röhrchen erhitzt zeigt beginnende Schmelzung, die bei 147° vollendet ist. Die geschmolzene Masse ist gelb gefärbt, hat anfangs ein zähflüssiges Aussehen und wird erst bei 152° vollkommen durchsichtig. Nach dem Erkalten erfolgt nur spurenweise krystallinische Ausscheidung; die Masse schmilzt bei erneutem Erhitzen constant bei 148° , erreicht ihre volle Durchsichtigkeit jedoch wieder erst bei 152° . Es ist noch ungewiss, ob diese Erscheinungen auf eine Zersetzung des Aethers bei diesen Temperaturen zu schliessen erlauben, da in zwei Proben des reinen krystallinischen Aethers, welche 10 Minuten auf der Temperatur von 146° erhalten worden waren nach dem Lösen der Schmelze in Alkohol, Fällen mit Wasser u. s. w. wieder der unveränderte Aether auskrystallisirte.

Ausser diesem Aethyläther der Cholsäure entsteht aber durch die Einwirkung der Salzsäure auf die alkoholische Lösung derselben noch ein zweites Produkt, die schon erwähnten gelben Massen, welche die Krystallisation des Aethers verunreinigen.

Die Variation der Einwirkungszeiten der Salzsäure ergab, dass die Menge dieses Produktes rasch wachse mit der Dauer dieser Einwirkung, dass in demselben Masse auch dessen Farbe und Consistenz sich ändert, indem es gelber und flüssiger wird, dass endlich die Zunahme dieses Produktes die Krystallisation des Aethers immer mehr verzögert, ja endlich gänzlich aufhebt.

Um ein Beispiel anzuführen, war bei einer bloss zweistündigen Dauer der Einwirkung der Salzsäure von diesem Produkte nur sehr wenig bemerkbar; als ich hingegen die Lösung der Cholsäure einen Tag mit Salzsäure in Berührung stehen liess und sodann nach erwähnter Vorschrift weiter verfuhr, gelang es mir erst nach wochenlangem Zuwarten eine geringe Krystallisation zu bekommen; die grösste Menge verblieb in stark gelb gefärbten zähflüssigen Klumpen am Boden des Gefässes. Auch die Krystallisation des Aethers aus Alkohol wird durch grössere Beimengung dieser Substanz verhindert.

Aus den Ergebnissen dieser Variation der Einwirkungszeiten lässt

sich weiter noch der Schluss ziehen, dass die Entstehung dieses zweiten Produktes zurückzuführen sei auf eine weitergehende Einwirkung der Salzsäure auf den gebildeten Aether, über deren Natur ich indess nur Vermuthungen aussprechen kann. Am wahrscheinlichsten war die Annahme, dass diese in einer Substitution eines oder mehrerer Hydroxyle durch Chlor bestände. Indess gelang mir nicht, in der alkoholischen Lösung dieses Produktes nach mehrstündigem Digeriren mit Natriumamalgam Chlor nachzuweisen. Ich erhielt bei dieser Behandlung Cholsäure.

Die Veränderungen, welche starke Säuren auf Cholsäure hervorbringen, lassen, wenn man nach Analogien vorgehen wollte, auch in diesem Falle an etwas Aehnliches denken. Wie dort unter Verlust von zwei Molekülen Wasser ein neuer Körper, das Dyslysin, entsteht, so könnte auch hier die Einwirkung der Salzsäure eine Wasserentziehung erzeugen, die man sich am einfachsten durch die gegenseitige Bindung zweier Hydroxyle unter Austritt eines Moleküls Wasser denken könnte, wenn die Gegenwart von solchen in der Cholsäure erwiesen wäre. Ich bin darüber noch zu keinem Aufschlusse gelangt. Die Behandlung des reinen krystallinischen Aethers mit Chloracetyl gab mir bis jetzt nur unkrystallinische Produkte, die ich nicht analysirt habe, da die grosse Krystallisationsfähigkeit des Aethyläthers mich hoffen lässt, mit der Zeit auch den Acetyläthyläther der Cholsäure krystallinisch erhalten zu können.

Neben der Lösung dieser Frage habe ich das Studium der Zersetzungsprodukte der Cholsäure bei Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure begonnen. Ausser Essigsäure fand ich zwei gut krystallisirende Säuren; die eine zeigt in allen Reactionen das Verhalten einer höheren Fettsäure, ihr Schmelzpunkt ist $51.5-53.0^{\circ}$ C., eine Barytbestimmung gab 20.4 pCt. Ba, während Palmitinsäure 21.2, Stearinsäure 19.5 pCt. Ba erfordern; sie ist somit wahrscheinlich eine dieser Säuren oder ein Gemenge aus beiden. Die andere Säure ist schwer löslich in Wasser, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln, sie bleibt bis auf 250° erhitzt unverändert, schmilzt bei noch höherer Temperatur unter Zersetzungserscheinungen.

Ich bin damit beschäftigt, durch neue Oxydationsversuche mir das genügende Material zu verschaffen, die chemische Natur dieser beiden Säuren festzustellen.

Diese Untersuchungen geschahen im Laboratorium des Hrn. Prof. Fittig in Tübingen; es ist mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Fittig auch hier meinen besten Dank auszusprechen für die gütige Unterstützung, die er meinen Arbeiten zu Theil werden liess.

354. A. Welkow: Beryllium-Platinchlorid.

(Eingegangen am 10. November; verl. in der Sitz. von Hrn. Oppenheim.)

Bei einer ausgedehnten Untersuchung über das Beryllium und dessen Verbindungen, mit der ich beschäftigt bin, ist es mir gelungen, ein neues Doppelsalz dieses Metalls darzustellen; nämlich das Beryllium-Platinchlorid, welches ich im Folgenden beschreiben will.

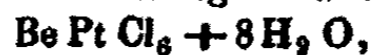
Diese Verbindung entsteht, wenn man sehr concentrirte Lösungen von Berylliumchlorid und Platinchlorid mengt; in schönen, mehr oder weniger dunkelgelben Krystallen erhält man dieselbe durch langsames Verdampfen ihrer wässrigen Lösung über Schwefelsäure.

Die Krystalle sind hygroskopisch, an feuchter Luft zerfliessen sie, in trockener lassen sie sich lange aufbewahren, ohne zu verwittern; beim Erwärmen auf 100° geht Wasser fort, von 100—150° tritt dann keine weitere Veränderung ein, über 150° entweicht wieder Wasser bei gleichzeitiger Zersetzung der ganzen Verbindung.

Zur Analyse des Salzes kamen folgende Methoden zur Anwendung: Eine gewogene Menge wurde in Wasser gelöst und so lange mit Wasserstoffgas behandelt, bis alles Platin als Metall abgeschieden und die Lösung vollkommen farblos geworden war; das Platin wurde abfiltrirt und gewogen; in der Lösung wurde das Chlor bestimmt.

Eine zweite Partie des Salzes wurde wieder in Wasser gelöst, durch Wasserstoff das Platin ausgeschieden, abfiltrirt, die Lösung verdampft, der trockene Rückstand wiederholt mit Salpetersäure behandelt und die dadurch erhaltene Lösung des salpetersauren Berylliums im gewogenen Tiegel verdampft, der Rückstand schliesslich bis zum constanten Gewichte geglüht und als Berylliumoxyd in Rechnung gebracht.

Die Wasserbestimmung lässt sich nicht durch den beim Erhitzen eintretenden Gewichtsverlust vornehmen, weil wie schon früher bemerkt wurde, weitergehende Zersetzung eintritt. Aus diesem Grunde wurde das lufttrockene Salz in einem Schiffchen abgewogen und dann in einem Verbrennungsrohre, welches eine lange Schicht von chromsaurem Blei enthielt, im trockenen Luftstrom geglüht, die Wasserdämpfe in einem gewogenen Chlorcalciumrohre aufgesammelt. Die Resultate der Analyse ergeben für die Verbindung die Formel:



das Atomgewicht des Berylliums = 9.4 angenommen, wie aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich wird:

	Berechnet.	Gefunden.				
		I.	II.	III.	IV.	V.
Be	9.4 = 1.66	1.98	1.69	—	—	—
Pt	197.4 = 35.02	—	—	34.36	34.38	—
Cl ₆	213 = 37.77	—	—	37.10	37.12	—
8H ₂ O	144 = 25.55	—	—	—	—	25.63.
	100.00					

Der Grund dafür, dass die analytischen Ergebnisse mit den berechneten Zahlen nicht scharf stimmen, ist wohl in der Hygroskopicität des Salzes zu suchen.

Das Beryllium-Platinchlorid ist im Wasser leicht löslich, auch Alkohol löst das Salz ziemlich leicht, Aether dagegen löst es nicht. Wird das Salz auf 100° erhitzt, so verliert es die Hälfte seines Wassers; beim Steigen der Temperatur bis 150° geht kein Wasser mehr fort; über 150° entweicht Wasser und zugleich Salzsäure. In zwei Versuchen wurde das Salz auf 150° bis zum constanten Gewichte erhitzt und dabei 12.9 und 12.98 Procente Gewichtsverlust beobachtet; diese Zahlen entsprechen vier Molekülen Wasser. Bunsdorff¹⁾ hat auch bei einigen Doppelverbindungen des Platinchlorids, nämlich dem Baryum- und Magnesium-Platinchlorid, gefunden, dass sie ihr Wasser erst bei höheren Temperaturen abgeben.

Die krystallographische Untersuchung des neuen Salzes hat Hr. J. Rumpf auf mein Ansuchen freundlichst vorgenommen und theilt mir Folgendes mit:

„Die Krystalle des Beryllium-Platinchlorids sind tief gelbe, niederige, symmetrisch achtseitige Säulchen mit stark vorwaltenden Basisflächen und gehören dem tetragonalen Systeme an. An allen zwischen $1-4^{\text{mm}}$ im Durchmesser und $\frac{1}{2}-1^{\text{mm}}$ in der Höhe messenden Individuen sind die Flächen von $\infty P (001)$, $\infty P (110)$ und $\infty P \infty (100)$ vorhanden. Da andere Flächen nicht zu beobachten waren, so war eine Messung nicht möglich, welche bei der Hygroskopicität der Krystalle auch nur unsichere Resultate geliefert hätte. Im Nörremberg'schen Polarisations-Apparate erweisen sich die Krystalle deutlich optisch einaxig mit negativem Charakter.“

Diese eben mitgetheilten Thatsachen werden Material liefern zur Feststellung des Atomgewichtes des Berylliums, wenn sich die analog zusammengesetzten Platindoppelsalze des Calciums und Strontiums als isomorph mit dem des Berylliums erweisen; die darauf zielenden Untersuchungen sind im Gange.

Wien, Laboratorium des Prof. Ludwig, 7. Novbr. 1873.

355. Ernst Brackebusch: Ueber Glycerin-Abkömmlinge.

(Eingegangen am 10. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Seit einiger Zeit mit dem Studium der Abkömmlinge des Glycerins beschäftigt, lenkte sich mein Blick alsbald auch auf die Nitrokörper dieser Verbindung, und ich erlaube mir im Nachstehenden

¹⁾ Pogg. Ann. Bd. XVII, S. 250.

einige Mittheilungen über die in dieser Richtung von mir angestellten Versuche zu machen.

Die bequeme Darstellung des isomeren Tribromhydrins aus dem Allyljodid wurde mir zur unmittelbaren Veranlassung, die Einwirkung dieses Körpers auf Silbernitrit zu studiren, zu welchem Ende ich, nach Analogie der Versuche von Victor Meyer, beide Substanzen unter mehrfach modificirten Umständen der Destillation unterwarf.

In der Kälte findet keine bemerkenswerthe Reaction statt; es entsteht dabei nur ein ziemlich deutlicher Geruch nach Nitroprodukten. Mit Hilfe von Wärme entwickeln sich indessen reichliche Dämpfe, die sich in wirbelnder Bewegung im Destillationsgefäß drehen und bei erhöhter Temperatur überdestilliren. Das Thermometer steigt hierbei bis zu einer Höhe von 90° , jedoch nur für kurze Zeit, worauf es schnell zu $190\text{--}200^{\circ}$ sich erhebt (uncorrig.).

Nach kurzer Zeit befindet sich in der Vorlage ein aus zwei Schichten bestehendes Destillat von ätherischem, an salpetrige Säure erinnerndem Geruch. Die obere Schicht bestand aus einem dünnen, leicht beweglichen Liquidum, während die untere ein gelbliches schweres Oel darstellte. Ich vermuthete in letzterem das Trinitroderivat des Glycerins und fand meine Annahme durch Analysen, die mit der Theorie gut stimmende Zahlen gaben, sehr bald bestätigt. Die leichtere Flüssigkeit, die sich als Nitroäther charakterisiren dürfte, ist noch für Versuche bei Seite gestellt. Mein Interesse concentrirte sich zunächst auf das Trinitroglycerin und wurde nach und nach noch mehr gesteigert durch den Verlauf der Reactionen, die ich veranlasste, um die Metallderivate desselben kennen zu lernen. Natrium wirkt auf den mit Benzol versetzten Nitrokörper sichtbar ein; allein es bildet sich hierbei ein bräunliches Produkt, dessen Reindarstellung und eventuelle Krystallisation bislang noch nicht gelungen ist. Sehr schöne Resultate giebt andererseits die Behandlung mit alkoholischer Kalilauge. Es scheidet sich hierbei ein sehr weisses, leicht rein darzustellendes Pulver aus. Ein oder zwei Krystallisationen aus Wasser, worin es höchst löslich ist, ja selbst wiederholtes Auswaschen mit absolutem Alkohol genügen, um einen völlig reinen Körper zu bekommen. Derselbe lieferte beim Analysiren Zahlenwerthe, welche dem erwarteten Trikaliumsalz genau entsprachen. Welche Resultate die Behandlung dieses Salzes mit Brom liefern wird, sollen weitere Versuche noch darthun.

Hinsichtlich der Reduction des Trinitroglycerins zu Triamidoglycerin lässt die Praxis die Theorie ebenfalls keineswegs im Stich. Die Eliminirung des Sauerstoffs gelingt vielmehr mit Leichtigkeit.

Arbeitet man mit Eisen und Essigsäure und destillirt nach dem Versetzen mit Natronlauge unter Anwendung eines durchstreichenden Dampfstromes, so erhält man ein unangenehm riechendes Destillat, auf

dem sich ölige Tropfen des Glyceryltriamins befinden, die in grösseren Wassermengen löslich sind.

Das salzsaure Salz dieses Körpers stellt weisse, sehr schön krystallisierende Krusten dar und giebt mit Platinchlorid in wässriger Lösung ein in Octaedern herausfallendes Platindoppelsalz. Die Analyse des letzteren giebt der Theorie entsprechende Zahlen. Man hat indessen nicht unbedeutende Verluste an Platinsalz, wenn man es zu lange mit Wasser auswäscht, da das Salz nicht durchaus unlöslich in Wasser ist.

Umfassendere Untersuchungen obiger Körper, sowie der Nitroderivate des Glycerins überhaupt stehe ich im Begriff auszuführen und hoffe bald Näheres darüber berichten zu können, da ich diese Mittheilung nur als eine vorläufige betrachte.

356. E. Priwoznik: Bildung von Schwefelmetallen durch Sulfurete des Ammoniums und der Alkalien.

(Eingegangen am 11. November.)

Die im LXV. Bande¹⁾ der Sitzungsberichte der Wiener Akademie der Wissenschaften veröffentlichten Untersuchungen über die Bildung von Schwefelmetallen haben Hrn. Heumann veranlasst, sich mit demselben Gegenstande zu beschäftigen. Seine Beobachtungen, welche in vielen Punkten mit meinen und den von Merz und Weith angegebenen übereinstimmen, hat derselbe in diesen Berichten (Jahrgang VI, Seite 748) veröffentlicht. Die Abweichungen in den Resultaten der genannten Chemiker von den meinigen bestehen darin, dass diese bei der Einwirkung von Ammonium sulfuret auf Kupfer Kupfersulfür in krystallisirter Form erhalten haben, während es bei meinen bis dahin angestellten Versuchen amorph war; wenigstens hat es selbst unter dem Mikroskop keine ausgesprochene krystallinische Beschaffenheit gezeigt. Das Halb-Schwefelkupfer von Merz und Weith enthielt 4—5 pCt. Schwefelammonium und jenes von Heumann geringe Mengen von Einfach-Schwefelkupfer beigemischt; das von mir dargestellte war frei von fremden Beimengungen.

Die Beschaffenheit des Halb-Schwefelkupfers scheint sich demnach mit den Umständen zu ändern, unter welchen es entsteht. Da meine Versuche zur Erklärung einer Veränderung führen sollten, welche an einem Bronzestücke beobachtet wurde, das lange Zeit in der Erde lag und mit einer dicken Kruste überzogen war, die zum

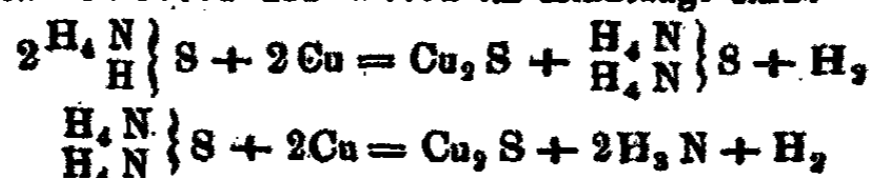
¹⁾ Abth. II, Jahrg. 1872.

Theil aus blauem Schwefelkupfer (Covellin), zum Theil aus Kupfersemisulfuret bestand, so wurde das Verhalten der löslichen Sulfurete des Ammons und der Alkalien im verdünnten Zustande und vorzugsweise auf compactes Kupfer ermittelt, während Merz, Weith und Heumann concentrirte Lösungen und Kupfer in Pulverform, als Späne und als Blech angewendet haben.

Dies sowohl, als auch der Umstand, dass aus den Versuchen von Merz und Weith¹⁾ nicht hervorgeht, ob das Schwefelkupfer in der blauen Modification entsteht oder nicht, hätten mich allein schon bewogen, meine Beobachtungen zu veröffentlichen, selbst wenn mir die Arbeit dieser beiden Chemiker bekannt gewesen wäre, ohne den Vorwurf zu befürchten, bereits bekannte Thatsachen neuerdings zu beschreiben.

Die allmähliche Krustenbildung von Schwefelkupfer und die Färbung derselben war unter den angedeuteten Verhältnissen wirklich gut zu beobachten; aber die Zersetzung des Einfach-Schwefelammoniums nahm einen noch langsameren Verlauf als sonst, wesshalb auch der Entwicklung von Gas, welches äusserst spärlich aufstieg, keine besondere Bedeutung beigemessen wurde, zumal dasselbe für Schwefelwasserstoffgas gehalten werden konnte, das in der Flüssigkeit bis zur Sättigung enthalten war. Bei der Ausführung des Versuchs in einem gut verschliessbaren, bis zu zwei Drittheilen gefüllten Fläschchen entstand eine Verdünnung der Luft, wie beim vorsichtigen Oeffnen derselben deutlich beobachtet werden konnte. Die Menge des gebildeten Gases hat also nicht einmal ausgereicht, um den absorbirten Sauerstoff zu ersetzen.

Als ich mich der concentrirten Lösung bediente und das Kupfer als dünnes Blech, in Spänen und als Pulver anwendete, trat eine mässige, continuirliche Entwicklung von Wasserstoffgas ein. An dem hierbei gebildeten Halb-Schwefelkupfer war die krystallinische Beschaffenheit mit freiem Auge noch leicht zu erkennen. Es war hiermit der Beweis geliefert, dass in Uebereinstimmung mit den genannten Chemikern die Lösung des Einfach-Schwefelammoniums durch Kupfer eine Zersetzung erleidet, wesshalb das in meiner oben citirten Abhandlung angenommene Schema $\text{CuS} + \text{Cu} = \text{Cu}_2\text{S}$ hier keine Anwendung zu finden hat. Mit mehr Wahrscheinlichkeit lässt sich die Wirkung des Kupfers auf Ammoniumsulfhydrat und Diammoniumsulfid durch nachstehende Gleichungen versinnlichen, welche auch mit den Erfahrungen von Merz und Weith im Einklange sind:



¹⁾ Zeitschr. f. Chem. 1869, S. 244.

Dass hierbei Spuren von Kupfer in Lösung gehen, wäre dann die Folge eines secundären Processes.

Unter einer Lösung von Kaliumsulfhydrat hatten sich nach vielen Monaten Kupferspäne ebenfalls unter schwacher Entwicklung von Wasserstoffgas in krystallinisches Halb-Schwefelkupfer umgewandelt. Aus der Lösung liess sich alsdann weder durch Wasser noch durch Salzsäure Schwefelkupfer abscheiden.

Als ich metallisches Kupfer über einer Lösung von Schwefelammonium unter einer Glasglocke einige Zeit stehen liess, fanden sich an demselben nebst blauschwarzen Stellen auch rothe Flecken vor, die unter dem Mikroskop als Gruppen von schönen, concentrisch gelagerten, zinnoberrothen Nadeln erschienen. An der Luft wurden sie bald braun und endlich schwarz. Dieselbe Erscheinung fand auch an einer Bronze statt, als sie mit hochgelbem Schwefelammonium in Berührung war.

Es hat sich gezeigt, dass die rothen Flecken vorzugsweise an den oxydirten Stellen des Kupfers auftreten. Kupferhammerschlag z. B. nimmt in Berührung mit einer Lösung von Ammoniumpentasulfuret meist sogleich eine morgenrothe Färbung an. Fein vertheiltes und gekörntes Kupferoxyd wandeln sich partiell unter bedeutender Wärmeentwicklung in den rothen Körper um, wenn man die Heftigkeit der Einwirkung durch etwas Wasser vermindert, mit welchem das Kupferoxyd vor dem Zusatze von Mehrfach-Schwefelammonium befeuchtet wird.

Diese Verbindung ist identisch mit dem von Peltzer¹⁾ zuerst dargestellten, vorläufig mit $\text{Cu}_2(\text{NH}_4)_2\text{S}_7$ bezeichneten Kupferhypersulfidammonium, welches auch Heumann erhielt, als er Kupfer in eine Lösung von Schwefelammonium brachte, die stark mit Schwefel gesättigt war. Auch Kupferoxydul giebt unter denselben Umständen sogleich dieses Sulfosalz.

Die Oxyde des Kupfers wandeln sich daher in Berührung mit Schwefelammonium, welches einen Ueberschuss von Schwefel enthält, unter sonst geeigneten Verhältnissen zunächst in Kupferhypersulfidammonium und erst später, bei ungehindertem Luftzutritt, in Einfach-Schwefelkupfer um, während sie den Sauerstoff an die Lösung abgeben.

Uebergiesst man Kupfersemisulfuret in Pulverform mit dunkel-farbigem Schwefelammonium, so setzt es sich sogleich in einen rothen Körper um, was sich ebenfalls aus der Bildung des Sulfosalzes erklärt.

Bloxam²⁾ erhielt es in hochrothen Krystallen aus einer Lösung

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. CXXVIII, S. 180.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 1867, LXV, S. 350.

von frisch gefälltem Einfach-Schwefelkupfer in Mehrfach-Schwefelammonium, welches beim Kochen beträchtliche Mengen davon aufnimmt.

Es ist somit auch erwiesen, dass beide Schwefelverbindungen des Kupfers das Entstehen von Kupferhypersulfidammonium veranlassen können.

Durch Einwirkung von Kupferoxydul, Kupferoxyd oder Kupfersulfür auf Kaliumpentasulfuret bildet sich das dem Kupferhypersulfidammonium analoge Sulfosalz des Kaliums, welches bisher noch nicht dargestellt wurde. Am schönsten erhielt ich es mit Kupferhammerschlag, von welchem grössere Krusten auf einem Drahtnetz in einer mit Schwefel in der Kochhitze gesättigten Lösung von Schwefelkalium aufgehängt wurden. Anfange sind Krusten sichtbar, welche zu Boden sinken, und nach circa vierundzwanzig Stunden waren die Krusten mit glänzenden, granatrothen Nadeln bedeckt. Mit Petroleumäther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, lässt sich diese Verbindung wochenlang unverändert aufbewahren; sie zersetzt sich aber in Wasser und schneller noch durch Ammoniak und Einfach-Schwefelammonium unter Abscheidung von Schwefelkupfer.

Mit der Ermittlung der chemischen Zusammensetzung derselben bin ich eben beschäftigt.

Eine Lösung von Natriumpentasulfuret nimmt in Berührung mit dem Oxyd und dem Sulfür des Kupfers nur eine dunkelbraune Färbung an. Mit Salzsäure lässt sich alsdann aus derselben eine beträchtliche Menge von Schwefelkupfer abscheiden.

Ueber das Verhalten einiger anderen Oxyde gegen gelbes Schwefelammonium sei hier noch folgendes bemerkt:

Bleioxyd und Bleihyperoxyd wandeln sich durch dasselbe langsam in Schwefelblei um, welches eine krystallinische Beschaffenheit besitzt.

Sowohl krystallinisches, blauschwarzes Cadmiumoxyd, durch Glühen des salpetersauren Salzes erhalten, als auch braunes, durch Glühen des kohlensauren Salzes dargestelltes, gehen mit Mehrfach-Schwefelammonium bei gewöhnlicher Temperatur äusserst langsam, bei mehrtägigem Erhitzen im Wasserbad fast vollständig in Schwefelcadmium über.

Manganoxydul, erhalten durch Reduction der kohlensauren Verbindung im Wasserstoffgas gab mit gelbem Schwefelammonium erst nach zwölfstündigem Erwärmen im Wasserbad Schwefelmangan von fleischrother Farbe.

Mit Chlor gefälltes Manganhyperoxydhydrat giebt im trockenen Zustande mit gelbem Schwefelammonium unter Wärmeentwicklung fleischrothes Schwefelmangan.

Eisenoxyd (künstliches Englröth) endlich erleidet durch dieses Reagens keine wahrnehmbare Veränderung.

Wien, Laboratorium des k. k. Hauptmünzamtes, Oktober 1873.

**357. J. A. Groshans: Ueber die Natur der Elemente
(nicht zerlegter chemischer Körper).**

(Achter Auszug aus einer Abhandlung in den „*archives neerlandaises*“, Bd. VI, 1871 und Bd. VIII, 1873, nebst neueren Bemerkungen.)

(Eingegangen am 27. September.)

1) Bevor ich die Methode der Lösungen auf Körper, welche J, N, S und Metalle enthalten, anwende, will ich (nur diesmal) auf die Methode der Dampflichten¹⁾ zurückgreifen.

2) Nach dieser letzteren Methode werde ich die Siedepunktsäquivalente (oder Atomenzahlen einfacher unbekannter Körper) des Jods, Stickstoffs, Schwefels und des Zinns bestimmen, sowie ich Aeq. Cl = 4 und Aeq. Br = 9 gefunden habe²⁾.

3) Ich werde weiterhin (in einer folgenden Mittheilung) zeigen, dass die Methode der Lösungen für alle festgestellten Siedepunktsäquivalente dieseiben Zahlen liefert.

4) Ich erinnere hier an einige Ergebnisse der Methode der Dampflichten.

5) Die Vergleichung der Dampflichten bei 0^m.76 und 0^o, d. h. bei gleichem Druck und gleicher Temperatur (Avogadro'sches Gesetz), hat, wie bekannt, das wichtige Resultat ergeben, dass unter diesen Umständen die Dampflichten den Atomgewichten proportional sind.

6) Man kann indessen, wenn man die Bedingungen variirt, ein zweites Resultat erhalten, das ein besonderes Interesse in Anspruch nimmt:

Indem man also die Dampflichten bei 0^m.76 und den Siedepunkten, d. h. bei gleichem Druck, aber ungleichen Temperaturen (demselben Druck entsprechend), vergleicht, kommt man zu folgendem Resultate:

Die Dampflichten sind unter diesen Bedingungen den Summen der Atome proportional.

7) Nimmt man zuerst aus C, H und O bestehende Körper von der allgemeinen Formel: C_pH_qO_r, so sind die Dichten den Summen (p + q + r) proportional.

¹⁾ Diese Ber. V, S. 625.

²⁾ *ibid.* S. 689.

8) Es lässt sich daraus schliessen, dass C, H und O wirklich einfache Körper sind.

9) Nimmt man dann Körper, welche ausserdem andere Elemente, z. B. Cl oder Br, enthalten, so zeigt sich als unwandelbares Resultat, dass die Dampfdichte für jedes Chloratom um 4, und für jedes Bromatom um 9 Einheiten wächst.

10) Aus dieser Erscheinung lässt sich folgern, dass Chlor und Brom aus 4, respective 9 Atomen (einfacher unbekannter Körper) zusammengesetzte Körper sind.

11) Wollte man völlige Gewissheit über diese Zusammensetzung erlangen, so müsste man sie zerlegen können; indess schien mir das vorläufige Resultat interessant genug, um den Gegenstand durch Bestimmung anderer Zahlen dieser Art (welche ich Siedepunktsäquivalente genannt habe) weiter zu verfolgen.

12) Es ist mir überdies gelungen, nachzuweisen, dass die Dichten der flüssigen Körper bei den Siedepunkten oder entsprechenden Temperaturen sich darin genau ebenso verhalten, wie die Dichten der Dämpfe.

13) Was die Dampfdichten anbelangt, so lassen sich alle chemischen Körper, von denen man die Siedepunkte bestimmen kann, in gewisse Gruppen eintheilen; sämtliche Glieder jeder dieser Gruppen sind untereinander durch die Eigenschaft verknüpft, dass die Dampfdichten den Atomsummen proportional sind, und die verschiedenen Gruppen hängen durch einfache Beziehungen zusammen, mit denen ich mich jedoch an dieser Stelle noch nicht beschäftigen konnte, und deren Darlegung ich mir für eine demnächstige Mittheilung vorbehalte.

14) Ich habe in diesen Berichten nur einen einzigen besonderen Fall, eine einzige Gruppe, aufgeführt, welche die ist, zu der das Wasser H_2O gehört, und in der vorliegenden Mittheilung werde ich mich auf diesen selben besonderen Fall und dieselbe Gruppe beschränken.

15) Ich werde also weiterhin zur Einheit der Dichten $\frac{1}{8}$ der Dampfdichte des Wassers bei 0° und 100° wählen und die Dichte d des Dampfes irgend eines Körpers nach der Formel:

$$d = 62.167 \frac{a}{273 + s}$$

berechnen.

(a bedeutet das Atomgewicht und s den Siedepunkt.)

16) Ich werde zeigen, dass diese Formel (in ihrer Anwendung auf ausgewählte Körper) ergibt:

$$d = p + q + r + 4Cl + 9Br \text{ u. s. w.}$$

17) Indem man $d = n$ (n die Summe der Atome) setzt, kann man den Siedepunkt eines solchen Körpers nach der Formel:

$$s = -273 + 62.167 \frac{s}{n} \quad \text{berechnen.}$$

18) Die Auswahl der Körper hängt von dem Umstande ab, dass sie Substitutionsprodukte von Körpern von der Formel $C_p H_q O_r$ sind, welche zu der besonderen Gruppe gehören.

19) Es genügt übrigens, wenn sie nur den Anschein wirklicher Substitutionsprodukte haben, mit denen sie isomer sein können.

20) Die folgenden Tafeln zeigen, dass die Siedepunktäquivalente sind: für Jod 14, für Stickstoff 3, für Schwefel 2 und für Zinn 14. Ich habe für das Brom, dessen Siedepunktäquivalent ich schon früher¹⁾ zu 9 bestimmt habe, eine Ergänzungstafel beigegeben.

Tafel 1. Jodverbindungen. $J = 14$.

No.	Formel und Name.	s	s berechn.	s beob.	d beob.	n
1	$C_7 H_7 J$ Metajodtoluol s = 205 (Beilstein)	218	211.0	205	28.35	C, H 14 J 14 <hr/> 28
2	$C_7 H_6 Cl J$ Chlorjodtoluol s = 240 (Wroblevsky)	252.5	238.4	240	30.60	C, H 13 Cl 4 J 14 <hr/> 31
3	$C_8 H_9 O J$ Jodvaleryl s = 168 (Cahours)	212	181.5	168	29.85	C, H, O 15 J 14 <hr/> 29
4	$C_6 H_4 J_2$ Dijodbenzol s = 277 (Kekulé)	330	266.9	277	37.28	C, H 10 J ₂ 28 <hr/> 38
5	$C_8 H_8 Cl_2 J$ Substitutionsprod. des Glycerins s = 204—205 (Henry) s = 205—210 (Simpson)	289	292.8	210	30.76	C, H 8 Cl ₂ 8 J 14 <hr/> 30
6	$C_8 H_8 O Cl J$ Substitutionsprod. des Glycerins s = 226 (Reboul) s = 216—220 (L. Henry)	220.5	216.5	216.5	28	C, H, O 10 Cl 4 J 14 <hr/> 28

20) Die Formeln dieser Tafeln gleichen denen in den Tafeln der gechlorten und gebromten Verbindungen²⁾. $C_7 H_7 J$ entspricht $C_7 H_7 Br$, das Jodvaleryl dem Chlorvaleryl und No. 5 und 6 den

¹⁾ Diese Ber. V.

²⁾ Diese Ber. V, S. 690 u. 691.

Körpern unter No. 9 bis 14 der Bromverbindungen (Substitutionsprodukte des Glycerins)

Was das Dijodbenzol anbelangt, so gehört das Benzol C_6H_6 nicht selbst zu der besonderen Gruppe; aber ein analoger Körper, das Phenol C_6H_5O , ist in dieselbe zu rechnen.

Tafel 2. Stickstoffverbindungen. $N = 3$.

No.	Formel und Name.	s	s herechn.	s beob.	d beob.	n
Erste Gruppe: NO_2 , Cl- und J-Substitutionsprodukte des Benzols.						
1	$C_6H_5NO_2$ Nitrobenzol s = 205 (Kekulé)	123	204.9	205	15.99	C, H, O 13 N 3 — 16
2	$C_6H_4ClNO_2$ s = 235 (Sokoloff)	157.5	242.5	235	19.27	C, H, O 12 Cl 4 N 3 — 19
3	$C_6H_3Cl_2NO_2$ s = 266 (Jungfleisch)	192	269.3	266	22.14	C, H, O 11 Cl 8 N 3 — 22
4	$C_6H_2Cl_3NO_2$ s = 278.5 (Le Simple)	236.5	290.4	278.5	25.77	C, H, O 10 Cl 12 N 3 — 25
5	$C_6H_3Cl_2(NO_2)_2$ s = 315 (Jungfleisch)	237	298.6	315	25.06	C, H, O 12 Cl 8 N 6 — 26
6	$C_6H_4JNO_2$ s = 230 (Kekulé)	249	260.8	380	28.00	C, H, O 12 J 14 N 3 — 29
Zweite Gruppe: NO_2 -Substitutionsprodukte von Körpern mit 10 Wasserstoffatomen ¹⁾ .						
7	$C_4H_9NO_2$ Salpetersäurebutyläther s = 123 (Chapman und Smith)	119	116.5	123	18.68	C, H, O 16 N 3 — 19
8	$C_4H_7NO_2$ Salpetrigsäurebutyläther s = 67 (Chapman u. Smith)	103	82.7	67	18.85	C, H, O 15 N 3 — 18

¹⁾ Diese Ber. V, 626.

No.	Formel und Name.	s	s berechn.	s beob.	d beob.	n
9	$C_8H_9NO_3$ Nitrin des Milchsäure- äthyläthers s = 178 uncorr. (L. Henry)	163	187.6	178	22.47	C, H, O 19 N 3 22
Dritte Gruppe: Verschiedene Körper, die meisten mit 5 Wasserstoffatomen.						
10	$C_6H_5NO_2$ Nitrophenol s = 216 (Hofmann)	189	235.4	216	17.67	C, H, O 14 N 3 17
11	C_7H_5N Cyanophenyl s = 160 (Hofmann)	108	150.0	160	14.79	C, H 12 N 3 15
12	C_7H_5NO Phenylcyanat s = 179 (Hofmann)	119	189.5	179	16.36	C, H, O 13 N 3 16
13	$C_7H_4O_2ClN$ Nitrochlorbenzoyl s = 266 (Wörterb. der Chem.)	185.5	276.2	266	21.37	C, H, O 14 Cl 4 N 3 21
14	C_8H_5ON Cyanbenzoyl s = 207 (Kolbe)	131	206.2	207	16.96	C, H, O 14 N 3 17
15	C_5H_5N Pyridin s = 115 (Andersen)	79	104.8	115	12.65	C, H 10 N 3 13
16	$C_2H_5NO_2$ Nitroäthan s = 113.5 (O. S. über)	75	115.5	113.5	12.06	C, H, O 9 N 3 12

Tafel 3. Schwefelverbindungen. S = 2.

No.	Formel und Name.	s	s berechn.	s beob.	d beob.	n
Erste Gruppe: S- und N-haltige Körper mit 5 Wasserstoffatomen.						
1	C_7H_5SN Phenylsulfocyanat s = 220 (Kekulé Lehrb.)	135	220.7	222	16.95	C, H 12 N 3 S 2 17
2	C_2H_5SN Aethylsulfocyanat s = 146 (Kekulé Lehrb.)	87	143.0	146	12.50	C, H 8 N 3 S 2 13

No.	Formel und Name.	s	s berechn.	s beob.	d beob.	n
3	C_4H_7SN Allylsulfocyanat s = 151 (H. Kopp)	99	166.6	151	14.52	C, H 9 N 3 S 2 — 14
Zweite Gruppe: Körper mit 10 Wasserstoffatomen ¹⁾ .						
4	$C_4H_{10}S$ Schwefeläthyl s = 91 (Pierre)	90	76.7	91	15.37	C, H 14 S 2 — 16
5	$C_4H_{10}S_2$ Zweif. Schwefeläthyl s = 151 (Regnault)	122	148.4	151	17.88	C, H 14 S, 4 — 18
6	$C_4H_{10}O_2S$ Aethylsulfit s = 160.1 (Pierre)	188	178.6	160.1	19.81	C, H, O 17 S 2 — 19
7	$C_4H_{10}O_2S_2$ Oxydisulfocarbonsäure äthyläther s = 200 (Debus)	150	198.3	200	19.71	C, H, O 16 S, 4 — 20
8	$C_4H_{10}O_2S_2$ Dioxydisulfocarbonsäure- äthyläther s = 161.5 (Debus)	184	165.5	161.5	19.21	C, H, O 17 S 2 — 19
9	$C_6H_{10}S$ Allylsulfür s = 140 (Cahours)	114	118.0	140	17.15	C, H 16 S 2 — 18
10	$C_6H_{10}S_2$ Sulfocarbonsäureäthyl- äther s = 238.5 (Debus)	166	218.5	238.5	20.17	C, H 15 S, 6 — 21

Tafel 4. Zinnverbindungen. Sn = 14.

No.	Formel und Name.	s	s berechn.	s beob.	d beob.	n
Sämtliche Körper enthalten 2 Methylgruppen; die Siedepunkte sind von Cahours beobachtet.						
1	$C_2H_6Cl_2Sn$	219	180.8	189	29.47	C, H 8 Cl, 8 Sn 14 — 30

¹⁾ Diese Ber. V, 626.

No.	Formel und Name.	s	s berechn.	s beob.	d beob.	n
2	$C_2 H_6 Br_2 Sn$	308	205.7	209	39.73	C, H 8 Br ₂ 18 Sn 14 40
3	$C_2 H_6 J_2 Sn$	402	226.8	228	49.89	C, H 8 J ₂ 28 Sn 14 50

Tafel 5. Bromverbindungen. Br = 9.
Supplement zur Tafel 3 in diesen Berichten V, 191.

No.	Formel und Name.	s	s berechn.	s beob.	d beob.	n
1	$C_6 H_8 Br_2$ Bibromdiallyl s = 205—215 (Henry)	240	191.4	205	31.21	C, H 14 Br ₂ 18 32
2	$C_6 H_8 O Br_2$ Gebromter Allyläther s = 212—215 (L. Henry)	256	209.2	212	32.82	C, H, O 15 Br ₂ 18 33
3	$C_6 H_8 O_2 Br_2$ Bibrompropionsäureallyl- äther s = 215—220 (Münder und Tollens)	272	224.4	220	34.80	C, H, O 16 Br ₂ 18 34
4	$C_6 H_7 Br_3$ Allyltribromür s = 215—220 (Münder und Tollens)	319	222.8	220	40.22	C, H 18 Br ₃ 27 40
5	$C_6 H_8 O_2 Br_2$ Bibrompropionsäureäthyl- äther s = 211—214 (Münder und Tollens)	260	216.9	214	33.19	C, H, O 15 Br ₂ 18 33
6	$C_7 H_8 Br_2$ Dibromtoluol s = 236 (Wroblevsky)	250	228.4	236	30.53	C, H 13 Br ₂ 18 31
7	$C_8 H_7 O_2 Br$ Substitutionsprod. des Sa- licylsäuremethyläthers s = 265—266 (L. Henry)	281	258.9	265.5	26.54	C, H, O 16 Br 9 27

Rotterdam, im October 1873.

358. Hermann Vogel: Ueber die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers für die sogenannten chemisch unwirksamen Farben.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Es ist bekannt, dass gewisse Farben, wie Roth, Gelb, Grün photographisch sehr schwach oder gar nicht wirken. Dieser Umstand setzt nicht allein der Photographie nach farbigen Körpern (Oelgemälden) Schwierigkeiten entgegen, sondern auch der Aufnahme von Portraits, wo nicht nur gefärbte Kleider, sondern auch der gelbe Teint, blonde Haare, rothe Wangen sich abnorm wiedergeben. Das Helle erscheint, wenn es gelb tingirt ist, in der Photographie oft dunkel, das dunkle, wenn es blau tingirt ist, hell und nur durch Negativretouche kann man diesen Uebelstand einigermaßen mildern.

Diese abnorme Farbenempfindlichkeit photographischer Platten äußert sich am auffallendsten den Farben des Spectrums gegenüber, wo sogar jenseits des Violette sich eine kräftige Wirkung offenbart, die aber im sichtbaren Spectrum — nach den bisherigen Untersuchungen — nicht weiter reicht, als bis zur Linie *E* im Grün (siehe Dr. Schultz-Sellaack, diese Berichte Jahrgang 1871, S. 211).

Neuerdings angestellte Untersuchungen mit Bromsilber zeigten mir aber, dass die Empfindlichkeit desselben nicht bloß bedeutend weiter geht, sondern sich sogar durch gewisse Hilfsmittel bis nach dem Roth hin steigern lässt, d. h. nach Punkten, wo bisher für Photographie dunkle Nacht herrschte.

Ich erhielt von England einige der dort von Wortley für den Handel nach einem theilweise geheim gehaltenen Verfahren hergestellten Bromsilbertrockenplatten. Diese exponirte ich dem Spectrum und fand zu meiner Ueberraschung, dass sie im Grün, d. h. bei der Linie *E* empfindlicher waren wie im Hellblau, d. h. bei der Linie *F*. Hier lag also eine Empfindlichkeit vor, die den bisherigen Erfahrungen entgegen, für eine sonst chemisch für schwach wirksam gehaltene Farbe stärker war, als für eine sonst kräftig wirkende. Dieser Umstand veranlasste mich sofort zu einer näheren Untersuchung der Empfindlichkeit des Bromsilbers für Spectralfarben.

Mein objectives Spectrum stellte ich mit Hilfe einer photographischen Camera mittelst einer Steinheil'schen Linse her, die ich an den Prismenkörper eines Spectroscops à vision directe setzte. Der Spalt war 0.25^{mm} weit; die Sonnenstrahlen wurden auf diesen mit Hilfe eines Foucault'schen Helicostates geworfen, den mir mein Freund Herr Dr. Zencker gütigst zur Disposition stellte; das Spectralbild maass von *D* bis *G* 35 Millimeter.

Zu vergleichenden Versuchen wählte ich die Zeit von 11 bis 2 Uhr und nur vollkommen wolkenfreien Himmel, der sich freilich in jetziger Jahreszeit selten findet. Die Expositionszeit dauerte in der

Regel 10 Minuten. Nach der Belichtung wurden die Platten mit Eisenvitriol entwickelt¹⁾. Schon bei den ersten Versuchen beobachtete ich, dass die Empfindlichkeit von Bromsilber bedeutend weiter reicht, als Dr. Schultz-Sellack angiebt: dieser erhielt damit nur eine Wirkung von ultraviolett bis nahe zur Linie *F* im Blau; bei meinen Versuchen ging die Empfindlichkeit aber in allen Fällen über die Linie *F* hinaus, mehr oder weniger weit, je nach der Durchsichtigkeit der Luft²⁾.

Ich versuchte das Bromsilber in zweierlei Form 1) als sogenannte nasse Platte, d. h. feucht von anhängender Höllensteinlösung, die aus dem Silberbade stammt, worin die Platten sensibilisirt wurden, 2) als Trockenplatte, hergestellt durch Abwaschung der Silberlösung und Trocknen. (Näheres siehe diesen Jahrgang der Berichte, S. 89). Beide verhielten sich verschieden.

Es ergab sich, dass trocknes Bromsilber eine weitergehende Farbenempfindlichkeit zeigt, als Bromsilber unter Silberlösung: letzteres gab eine Empfindlichkeit bei saurer Entwicklung bis zur Mitte zwischen *D* und *E*, also nahezu bis Gelb, ersteres aber eine Empfindlichkeit 2 Millimeter über die Linie *D* hinaus, also bis ins Orange hinein.

Dabei war die Wirkung bei beiden Platten qualitativ sehr verschieden. Bei nassem Bromsilber zeigt sich eine höchst kräftige Wirkung zwischen *G* und *F* (im Indigo und Blau); bei *F* fiel sie aber rasch, und nur ein schwacher Schimmer liess sich bis jenseits *E* verfolgen. Trockenplatten zeigten dagegen eine viel schwächere Wirkung im Blau, als nasse; diese Wirkung nahm aber nur allmählig ab und ging, wie schon bemerkt, bis über *D* hinaus.

Trocknes Bromsilber ist demnach empfindlicher für die schwach brechbaren, nasses Bromsilber für die stärker brechbaren blauen Strahlen des sichtbaren Spectrums.

Für gewöhnliche photographische Platten ist Silberlösung ein kräftiger „Sensibilisator“ (s. diesen Jahrgang S. 88), d. h. es steigert die Empfindlichkeit, weil es das bei der Belichtung frei werdende Jod oder Brom chemisch bindet. Wenn diese Wirkung hauptsächlich im Blau stattfindet, so erklärt sich dieses jedenfalls daraus, dass die blauen Strahlen kräftiger von der nassen Schicht absorbirt werden, als die übrigen³⁾.

¹⁾ Ueber Entwicklung siehe diesen Jahrgang der Berichte S. 88.

²⁾ Ueber deren Einfluss werde ich in einem besonderen Artikel berichten.

³⁾ Ich erkannte bereits im vorigen Sommer bei Experimenten mit Jodsilber, dass ein Körper nur dann die Empfindlichkeit desselben steigert, wenn er nicht nur freies Jod chemisch bindet, sondern auch die chemisch wirksamen Strahlen absorbirt, so wirkt z. B. die jodbindende trockene Pyrogallussäure als Sensibilisator ganz vortreflich, in Lösung dagegen gar nicht, weil sie in diesem Zustande die chemischen Strahlen durchlässt (siehe photographische Mittheilungen, 9. Jahr-

einer bisher für chemisch unwirksam gehaltenen Farbe, nämlich Gelb, ebenso kräftig afficirt wurden, als von dem Indigo, das bisher für die chemisch am kräftigsten wirkende Farbe galt.

Nach diesem Versuche durfte ich hoffen, dass irgend ein anderer brombindender Körper, der das Roth kräftig absorbirte, auch die Empfindlichkeit des Bromsilbers für Roth erhöhen würde. Solchen Körper fand ich unter den grünen Anilinfarbstoffen. Derselbe absorbirte kräftig die rothen Strahlen in der Mitte zwischen *D* und *C*; die Absorption erstreckte sich bei grösserer Concentration weiter nach *D* hin, Gelb, Grün und Blau gingen fast ungeschwächt hindurch. Ein mit diesem Grün gefärbtes Collodion erwies sich in der That als lichtempfindlich bis ins Roth hinein.

Die Empfindlichkeit nahm vom Indigo nach Gelb hin ab, dann wieder zu und an derselben Stelle, wo der oben gedachte Absorptionstreif aufgetreten war, zeigt sich eine kräftige Wirkung im Roth.

Aus diesen Versuchen glaube ich mit ziemlicher Sicherheit schliessen zu dürfen, dass wir im Stande sind, Bromsilber für jede beliebige Farbe lichtempfindlich zu machen, resp. die bereits vorhandene Empfindlichkeit für gewisse Farben zu steigern; es ist nur nöthig, einen die chemische Zersetzung des Bromsilbers befördernden Stoff zuzusetzen, welcher die betreffende Farbe absorhirt, die andern nicht. Vielleicht kommen wir noch dahin, Ultraroth zu photographiren, wie man bisher Ultraviolet photographirte. Die bisher so störende photographische Unwirksamkeit gewisser Farben dürfte dann überwunden sein. In wie weit sich solches praktisch bestätigt, lehrte mich folgender Versuch. Es wurde ein blaues Band auf gelbem Grunde photographisch aufgenommen. Mit einer gewöhnlichen Jodsilbercollodionplatte erhielt ich danach ein weisses Band auf schwarzem Grunde. Auf einer Bromsilber-Corallinplatte, wo Blau und Gelb gleich stark wirken, war voraussichtlich Nichts zu erhalten. Ich setzte daher vor das Objectiv eine gelbe Glasscheibe, welche das blaue Licht absorbirte und das gelbe ungeschwächt hindurch liess, und jetzt bekam ich in der That nach hinreichend langer Exposition ein dunkles Band auf hellem Grunde.

Die Sache ist aber nicht blos technisch, sondern auch wissenschaftlich von Interesse. Bisher glaubte man, dass die Haloidsalze des Silbers nur durch die Strahlen chemisch verändert werden, welche sie in merklicher Stärke absorbiren (Schultz-Sellack, diese Berichte 1871, S. 211) und leugnete sogar theilweise den Einfluss der „Sensibilisatoren“ (Schultz-Sellack, photographische Mittheilungen, Jahrgang VII, S. 301).

Meine Versuche lehren, dass in der Lichtempfindlichkeit photographischer Platten nicht nur die optische Absorptionsfähigkeit der

Wie schon bemerkt, nimmt die Empfindlichkeit der trockenen Bromsilberplatten ganz allmählig von Blau nach Roth hin ab. Von einer Erscheinung, wie sie bei den oben erwähnten englischen Bromsilberplatten in so auffallender Weise auftrat, nämlich einer Abnahme der Empfindlichkeit von Violett nach Blau und einer Zunahme von Blau nach Grün bemerkte ich bei den von mir selbst präparirten Bromsilberplatten nichts. Die eben gegebene Erklärung von der Wirkung des salpetersauren Silbers auf Bromsilber erregte aber in mir die Vermuthung, dass die englischen Bromsilberplatten einen Stoff enthalten dürften, der das Grün in stärkerem Masse absorbirt, als das Blau. Man pflegt Trockenplatten mit den verschiedenartigsten Stoffen zu übersieben, wie Tannin, Gallussäure, Caffein, Morphin, alles Jod- und brombindende Körper, die sensibilisirend wirken; man setzt auch zuweilen einen gelblichen Farbstoff zu in der Meinung, das „chemische“ blaue Licht dadurch zurückzuhalten. Das optische Verhalten dieser „Präservative“ ist so gut wie nicht bekannt, ihr günstiger Einfluss nicht immer über allen Zweifel erhaben.

Die Wortleyplatten enthalten Urannitrat, Gummi, Gallussäure und einen gelben Farbstoff als Ueberzug. Um zu sehen, ob dieser Ueberzug eine Wirkung äusserte, wusch ich eine Wortleyplatte mit Alkohol und Wasser und erhielt dadurch in der That eine Platte, die von einer verstärkten Empfindlichkeit im Grün nichts mehr wahrnehmen liess.

Jetzt versuchte ich Bromsilber mit einem Stoff zu imprägniren, der die gelben Strahlen vorzugsweise absorbirt und das freie Jod oder Brom bindet, in der Hoffnung, dadurch die Empfindlichkeit für Gelb zu steigern. Ich wählte Korallin, welches mir Herr Professor Liebermann freundlichst zur Disposition stellte. Die Lösung desselben giebt sehr verdünnt im Spectroskop einen Absorptionsstreif zwischen *D* und *E*, in stärkeren Lösungen erweitert sich die Absorption bis über *D* hinaus, dagegen wird Blau bei *F* in ziemlich bedeutendem Grade hindurch gelassen.

Ich löste Korallin in Alkohol und setzte davon meinem Bromcollodion zu, so dass es kräftig roth gefärbt war. Mit diesem Collodion wurden Bromsilbertrockenplatten dargestellt, die deutlich roth gefärbt waren und die, dem Spectrum exponirt, meine Voraussetzung bestätigten, d. h. die Platten zeigten sich empfindlich im Indigo, von da nahm die Empfindlichkeit gegen Hellblau hin ab, wurde bei *F* schwach, nahm dann wieder zu und zeigte sich im Gelb fast ebenso kräftig als im Indigo. So war also ein Mittel gefunden, Bromsilberplatten zu fertigen, die von

gang, S. 188). Optische und chemische Wirkung müssen danach zusammen kommen, um einen Körper zum „Sensibilisator“ zu machen.

empfindlichen Silbersalze selbst, sondern auch die optische Absorptionsfähigkeit beigemengter Substanzen eine wichtige Rolle spielen.

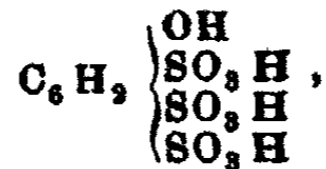
Weitere Versuche über den Gegenstand sind im Gange.

Berlin, im October 1873.

359. J. Annahem; Ueber Phenoltrisulfosäure und einige neue Derivate von Oxysulfobenzid.

(Abgegangen am 17. November.)

Mit dem Studium des Oxysulfobenzids $\begin{matrix} C_6H_4OH \\ C_6H_4OH \end{matrix} \{ SO_2$ und seiner Derivate beschäftigt, suchte ich die Bedingungen festzustellen, unter denen dieser Körper, der bekanntlich nach Glutz (Ann. Chem. Pharm. 147, 52) bei der Einwirkung von engl. Schwefelsäure auf Phenol sich leider nur in geringen Quantitäten bildet, am leichtesten erhältlich ist. Bei dieser Untersuchung bin ich auf eine neue Säure, die Phenoltrisulfosäure gekommen:



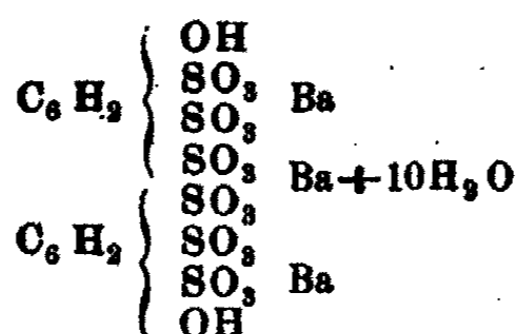
über die bis auf heute, meines Wissens wenigstens, in der Literatur noch Nichts veröffentlicht worden, so dass ich mich veranlasst sehe, wenn auch die Untersuchung noch nicht vollendet ist, in Kürze die bisher erhaltenen Resultate mitzutheilen.

Es schien mir nämlich zunächst geboten, zu erfahren, wie verhält sich Oxysulfobenzid zu conc. Schwefelsäure; denn es ist klar, dass man, wenn das Oxysulfobenzid durch conc. Schwefelsäure zersetzt wird, von letztgenannter Substanz bei der Herstellung gewünschter Verbindung möglichst wenig anwenden muss. Zum Versuche wurden 50 Gramm Oxysulfobenzid mit 150 Gramm rauchender Schwefelsäure gemischt und im Oelbad etwa 1—2 Stunden auf 180—190° C. erhitzt. Die Mischung färbt sich ziemlich dunkel und entwickelt merklich den Geruch nach schwefliger Säure. Nach theilweisem Erkalten wird die Masse in kaltes Wasser gegossen, worin sie sich klar löst, mit kohlensaurem Wasser neutralisirt und sogleich abfiltrirt. Sofort nach dem Filtriren und theilweise schon während desselben scheiden sich aus der warmen Lösung auf der Oberfläche und dem Grunde des Gefässes eine Menge weisser, glänzender Krystalle ab. Dieselben wurden von der Mutterlauge getrennt und zu lösen versucht. Die Verbindung ist aber so schwer löslich, dass es auf den ersten Augenblick den Eindruck machte, als hätte man es mit schwefelsaurem Barium zu thun,

das aus irgend welchem Grunde noch etwas länger in Lösung blieb. Beim Verbrennen von etwas Substanz auf dem Platinblech überzeugte ich mich aber sofort, dass eine org. Verbindung vorlag. Dieselbe wurde in mehrere kleine Portionen getheilt und jede einzelne für sich im Reagirrohr in siedendem Wasser gelöst und möglichst rasch abfiltrirt. Aus der Gesamtlösung schieden sich beim Erkalten kleine glänzende tafelförmig prismatische Krystalle von sehr charakteristischer Gestalt aus. Dieselben wurden nach dem oben angegebenen Verfahren noch 2—3 mal umkrystallisirt, über Schwefelsäure getrocknet und endlich der Analyse unterworfen.

- I. 0.3766 Gr. Substanz (erste Krystallisation) auf 180° erhitzt haben abgegeben: 0.056 Gr. Wasser und beim Erhitzen mit Schwefelsäure geliefert: 0.2096 Gr. BaSO₄ = 0.12324 Gr. Ba.
- II. 0.5462 Gr. Substanz (zweite Krystallisation) auf 180° erhitzt haben ergeben: 0.080 Grm. Wasser und mit Schwefelsäure: 0.3058 Grm. BaSO₄ = 0.1798 Gr. Baryum.
- III. 0.405 Grm. Substanz (dritte Krystallisation) haben abgegeben bei 180°: 0.0584 Grm. Wasser.

Diese Zahlen stimmen ganz genau für die Zusammensetzung des phenoltrisulfosauren Bariums, die Formel



verlangt:

			Gefunden.		
			I.	II.	III.
C ₁₂	= 144 =	—	—	—	—
H ₆	= 6 =	—	—	—	—
S ₆	= 192 =	—	—	—	—
O ₂₀	= 320 =	—	—	—	—
Ba ₃	= 411 =	32.80 pCt.	32.72 pCt.	32.91 pCt.	—
10H ₂ O	= 180 =	14.36 pCt.	14.86 pCt.	14.64 pCt.	14.41 pCt.
	1253				

Die erhaltenen Resultate stimmen so genau mit der Formel des phenoltrisulfosauren Bariums (C₆H₂)₂(OH)₂(SO₃)₆Ba₃+10H₂O überein, dass, wenn auch eine Bestimmung des Kohlenstoffs und des Schwefels nicht vorliegt (was bis dahin aus Mangel an Material nicht

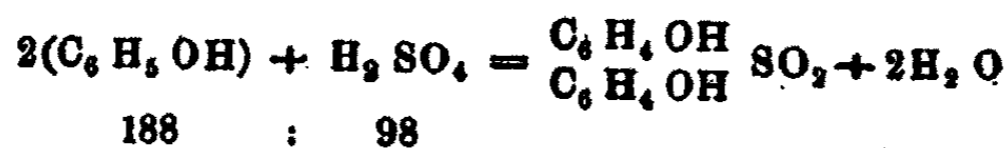
möglich war), an der Existenz dieser interessanten Verbindung der

Phenoltrisulfosäure $C_6H_2 \begin{matrix} OH \\ SO_2H \\ SO_2H \\ SO_2H \end{matrix}$, nicht mehr gesweifelt werden kann.

Der soeben beschriebene Versuch wurde mit denselben Quantitäten Oxysulfobenzid (50 Grm.) und rauchender Schwefelsäure (150 Grm.) und in derselben Weise wiederholt und in Bezug auf die Phenoltrisulfosäure genau die gleichen Resultate erhalten; eine dritte Probe ergab Nichts. Es ist sehr wahrscheinlich, dass sich die genannte Verbindung schon direkt bei der Einwirkung von Phenol auf Schwefelsäure bildet, ja dass sie vielleicht schon oft in Händen von Chemikern gewesen ist, allein, dass sie sich in Folge der Schwerlöslichkeit des Barytsalzes der Beobachtung entzogen hat. Nachdem sich das phenoltrisulfosaure Barium abgeschieden hatte, wurde die Mutterlauge eingedampft und sofort Phenoltrisulfosäure nachgewiesen.

Ohne noch weiter auf die zu oben genannten Zwecke angestellten Versuche einzugehen, theile ich kurz mit, dass ich zur Darstellung von Oxysulfobenzid bei folgender Methode stehen geblieben bin:

Chemisch reines Phenol und rauchende Schwefelsäure werden im Verhältniss der Gleichung:



mit einander gemischt und etwa 3—4 Stunden auf 180—190° im Oelbade erhitzt. Bei dieser Temperatur fängt die Masse an zu sieden, färbt sich tief dunkelroth und stößt gewaltig Wasserdämpfe aus.

Nach dem Erkalten erstarrt die ganze Masse zu einem grossen Klumpen von Oxysulfobenzidkrystallen.

Bei drei Versuchen wurden aus je 700 Grm. Phenol 445 Grm. Oxysulfobenzid erhalten, d. i. 63.5 pCt. vom Gewicht des angewandten Phenols, während Glutz nur 10—12 pCt. erhielt.

Ueber die von mir dargestellten neuen Derivate von Oxysulfobenzid theile ich in Kürze Folgendes mit.

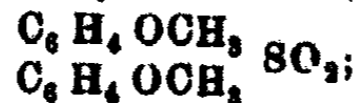
1. Tetrachloroxysulfobenzid $\begin{matrix} C_6H_2Cl_2OH \\ C_6H_2Cl_2OH \end{matrix} SO_2$, erhalten durch Einwirkung von Salzsäure und chloresurem Kalium auf Oxysulfobenzid, wobei sich verschiedene chinonartige Körper bilden, von denen namentlich Tetrachlorchinon $C_6Cl_4O_2$ isolirt wurde.
2. Tetrabromoxysulfobenzid $\begin{matrix} C_6H_2Br_2OH \\ C_6H_2Br_2OH \end{matrix} SO_2$ bildet sich direkt bei der Einwirkung von Brom auf Oxysulfobenzid und

auch bei Einwirkung von Brom auf Oxysulfobenzid in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Quecksilberoxyd.

3. Tetrajodoxysulfobenzid $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_2\text{J}_2\text{OH} \\ \text{C}_6\text{H}_2\text{J}_2\text{OH} \end{matrix} \text{SO}_2$ wird erhalten wie die Bromverbindung mit HgO und Jod in alkoholischer Lösung.

Behandelt man Oxysulfobenzid in alkoholischer Kalilauge mit Jodmethyl, Jodaethyl und Jodamyl (Siedep. 146°C .), so entstehen die Verbindungen:

4. Methyloxysulfobenzid (identisch mit Sulfanisolid)



5. Aethyloxysulfobenzid $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{SO}_2$ und

6. Amyloxysulfobenzid $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_5\text{H}_{11} \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_5\text{H}_{11} \end{matrix} \text{SO}_2$.

Diese Verbindungen (4, 5, 6), ausgezeichnet durch ihre prachtvolle Krystallisationsfähigkeit, lassen sich durch direkte Einwirkung von Brom bromiren und bei Behandlung mit rother rauchender Salpetersäure nitriren, so dass dadurch folgende Verbindungen entstehen:

7. Bibrommethyloxysulfobenzid $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{BrOCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{BrOCH}_3 \end{matrix} \text{SO}_2$.

8. Bibromäthyloxysulfobenzid $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{BrOC}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{BrOC}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{SO}_2$.

9. Bibromamyloxysulfobenzid $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{BrOC}_5\text{H}_{11} \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{BrOC}_5\text{H}_{11} \end{matrix} \text{SO}_2$.

10. Dinitromethyloxysulfobenzid $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{OCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{OCH}_3 \end{matrix} \text{SO}_2$.

11. Dinitroäthyloxysulfobenzid $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{SO}_2$.

12. Dinitroamyloxysulfobenzid $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{OC}_5\text{H}_{11} \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{NO}_2\text{OC}_5\text{H}_{11} \end{matrix} \text{SO}_2$.

Die Nitroverbindungen lassen sich mit Hilfe von Jodphosphor und Wasser äusserst leicht reduciren, so dass dadurch folgende Amidoderivate entstehen:

13. Diamidomethyloxysulfobenzid $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\text{OCH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\text{OCH}_3 \end{matrix} \text{SO}_2$.

14. Diamidoäthyloxysulfobenzid $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix} \text{SO}_2$.

15. Diamidoamyloxysulfobenzid $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\text{OC}_5\text{H}_{11} \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{NH}_2\text{OC}_5\text{H}_{11} \end{matrix} \text{SO}_2$.

Sämmtliche Verbindungen sind krystallisirbar und alle ohne Ausnahme analysirt. Das Ausführlichere über dieselben werde ich nächstens in den Ann. Chem. Pharm. mittheilen.

Rätti bei Bern, den 13. November 1873.

360. G. Krell: Ueber die Ermittlung des Methylalkoholgehaltes im käuflichen Holzgeist.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Der ausserordentliche Aufschwung, welchen die Fabrication und der Verbrauch der Methylfarben in den letzten Jahren genommen hat, verlieh dem Holzgeist, resp. dem Methylalkohol, eine grosse Wichtigkeit für die Farbenindustrie und machte ihn zu einem der werthvollsten Produkte der Holzdestillation.

Der Holzgeist des Handels, auch der höchstrectificirte, ist ein Gemenge von verschiedenen, zum Theil noch nicht untersuchten Körpern, in oft wechselndem Verhältniss, und ist der Methylalkohol nicht einmal immer der Hauptbestandtheil dieses Gemenges.

Die bisher in der Technik gebräuchlichen Prüfungsmethoden des Holzgeistes: Siedepunct, spec. Gewicht, Verhalten gegen Schwefelsäure, Natronlauge, Kochsalzlösung, Wasser u. s. w. geben über den Gehalt an wirklichem Methylalkohol fast gar keinen Anhalt. Die Kenntniss des Methylalkoholgehaltes des Holzgeistes ist aber für die Farbenfabrication, sowie für die Werthbestimmung desselben von höchster Wichtigkeit.

Diese Umstände veranlassten mich, Versuche zu einer möglichst einfachen Ermittlung des Methylalkoholgehaltes im Holzgeist anzustellen. Ich gelangte dabei zu dem Resultate, dass die Umsetzung des Holzgeistes in Jodmethyl am geeignetsten ist, über den Gehalt an Methylalkohol Aufschluss zu geben.

Durch Anwendung von Phosphordijodid, anstatt Jod und Phosphor, in dem unten näher beschriebenen Apparat, ist es leicht, jede einzelne Untersuchung unter immer gleichen Umständen vorzunehmen. Wenn dann die erhaltene Menge Jodmethyl auch keine absolute Angabe über den Methylalkoholgehalt abgibt, da derartige Reactionen nie so glatt verlaufen, um theoretische Ausbeute zu liefern, so ist doch in dieser Methode ein sicherer Anhalt gegeben für die Vergleichung verschiedener Holzgeistsorten.

Unterwirft man z. B. absoluten, reinen Methylalkohol diesem Verfahren, so gestattet die Vergleichung der Jodmethylausbeute von diesem mit der Jodmethylausbeute des fraglichen Holzgeistes einen auch in Zahlen ausdrückbaren Schluss auf den wirklichen Gehalt an Methylalkohol.

Die hauptsächlichste Verunreinigung des Methylalkohols (Verfälschung ausgeschlossen) bildet das Aceton. Dieses letztere in absolut reinem Zustand, in der unten beschriebenen Weise auf Phosphordijodid einwirkend, giebt keinerlei dem Jodmethyl ähnliche Körper; bei der Temperatur von 100° C. erhält man nur wenige Tropfen Destillat, welche sich beim Schütteln mit Wasser fast vollständig lösen. Durch Aceton kann also die Ausbeute an Jodmethyl nur unwesentlich beeinflusst werden, was auch durch den Versuch bestätigt wurde.

Anders verhält es sich mit einer andern sehr häufigen Verunreinigung des Holzgeistes, dem Essigsäuremethyläther. Dieser liefert mit Phosphordijodid auch etwas Jodmethyl, und zwar wird die im Essigsäuremethyläther enthaltene Methylgruppe nach den Ergebnissen des Versuchs auch in Jodmethyl umgesetzt. Dieser reine Aether in der vorgeschlagenen Weise mit Phosphordijodid behandelt, giebt bei 100° C. ein Destillat, welches sich etwa zur Hälfte in Wasser löst, — der unlösliche Theil des Destillates ist Jodmethyl. Durch dieses würde allerdings die Prüfungsmethode beeinflusst; zieht man aber in Betracht, dass bei der Anwendung des Holzgeistes zur Methylierung des Anilins der Essigsäuremethyläther auch in dem Maasse, als er die Methylgruppe enthält, zur Methylierung des Anilins beiträgt, so kann in den meisten Fällen der Technik, für welche allein auch diese Prüfungsmethode bestimmt ist, diese Fehlerquelle unberücksichtigt bleiben.

Ausserdem hat man ein sehr einfaches Verfahren, den Essigsäuremethyläther quantitativ im Holzgeist nachzuweisen, indem man ihn mit einer gemessenen Menge Normal-Natronlauge versetzt, etwas erwärmt und dann mit Normalsalzsäure zurücktitrirt, — aus dem Wenigerverbrauch an Salzsäure lässt sich leicht die Menge des Aethers berechnen.

Die übrigen, der Quantität nach unbedeutenden, Verunreinigungen des Holzgeistes, grösstentheils noch unbekannte Kohlenwasserstoffe, geben mit Phosphordijodid harzartige Körper und bei 100° gar kein Destillat — eine Verunreinigung des Jodmethyls durch Produkte dieser Körper ist daher nicht zu fürchten, was auch durch den Versuch nachgewiesen wurde.

Eine nähere Beschreibung, wie ich die Prüfung der Holzgeistsorten ausführe, lasse hier folgen:

In ein Glaskölbchen von ca. 100 Grm. Inhalt giebt man 30 Grm. trocknes Phosphordijodid (PJ_2) und verschliesst mit einem doppelt durchbohrten Pfropfen (am besten von Glas), dessen eine Bohrung ein kleines 5 C. C. fassendes Tropfgefäss, die andere Bohrung ein in etwas stumpfem Winkel gebogenes Rohr enthält. Das Letztere dient mit einer guten Kühlvorrichtung umgeben als Rückflusskühler und später bei geringer Neigung des Kölbchens zugleich als Abflusskühler.

In das Tropfgefäß bringt man genau 5 C. C. des zu untersuchenden Holzgeistes von der Temperatur von 15° C. und lässt denselben tropfenweise (in der Minute etwa 10 Tropfen) auf das Phosphordijodid fließen. Wenn aller Holzgeist eingetropt ist, erwärmt man das Kölbchen 5 Minuten lang mit kochendem Wasser, während welcher Zeit der Kühler als Rückflusskühler wirkt. Dann giebt man dem Apparat einige Neigung, genügend, um das Destillat ausfließen zu lassen, und destillirt aus dem Wasserbade ab, so lange noch Etwas übergeht. Gegen das Ende der Destillation muss sich das ganze Kölbchen in kochendem Wasser befinden.

Das Destillat wird in einer gläsernen Vorlage aufgefangen, welche am geeignetsten aus einer graduirten, unten verjüngten und zugeschmolzenen Glasröhre besteht, so dass der verjüngte Theil eine recht genaue Theilung zulässt. Die ganze Vorlage fasst 25 C. C. und wird, nachdem die Destillation beendet, bis zur Marke von 25 C. C. mit Wasser gefüllt und zwar so, dass das Kühlrohr mit einem Theil dieses Wassers nachgespült wird. Sollten sich in dem Kühlrohre durchsichtige Krystalle von Jodphosphonium angesetzt haben, so muss man sehr langsam tropfenweise das Wasser zum Auspendeln des Rohres zusetzen.

Das in der Vorlage so gesammelte Jodmethyl wird mit dem Wasser geschüttelt und dann die Quantität desselben bei einer Temperatur von 15° C. abgelesen.

5 C. C. absoluter, chemisch reiner Methylalkohol (aus Benzoesäure-Methyläther hergestellt) gab 7.19 C. C. Jodmethyl, welche Quantität auch annähernd der theoretischen Ausbeute an Jodmethyl entspricht. Durch Vergleichung der bei den Proben erhaltenen Quantitäten Jodmethyl lässt sich der Procentgehalt des fraglichen Holzgeistes an Methylalkohol durch einfache Proportion berechnen, oder aber, wenn man den Raum von 7.19 C. C. der Vorlage in 100 Theile getheilt hat, direct ablesen.

Rübeland, 10. November 1873.

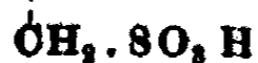
Chem. Laboratorium der Harzer Werke.

361. E. Salkowski: Berichtigung.

(Erwähnt in der Sitzung.)

Die Formel, welche ich der aus dem Taurin im Organismus entstehenden Säure (Taurocarbaminsäure oder besser vielleicht Uramidoisäthionsäure) beigelegt habe, ist ohne Zweifel nicht der richtige Ausdruck für die Lagerungsverhältnisse der Atome. Die Analogie mit den aromatischen Uramidosäuren und der Hydantoinsäure, sowie

die synthetische Darstellung weisen darauf hin, dass die Gruppe $C=O.NH_2$ nicht am Kohlenstoff, sondern am Stickstoff hattet. Ich habe leider versäumt, diesen Irrthum besonders zu berichtigen; inzwischen hat Huppert die Aufmerksamkeit auf denselben gelenkt: ich stimme Huppert vollständig bei und bemerke nur noch, dass ich mich der Formel



bereits in meinem Vortrage am 13. October bedient habe.

Correspondenzen.

362. A. Henninger, aus Paris 13. November 1873.

Academie, Sitzung vom 27. October.

Hr. Lecoq de Boisbaudran studirt die Veränderungen, welche das Spectrum des zwischen einer Salzlösung und einem Platinpole überspringenden Inductionsfunken durch Einschaltung einer Leydener Flasche in den Strom erleidet. Die Versuche beziehen sich auf eine grosse Anzahl Metalle und ergaben, dass gewisse Linien des Metallspectrums, welche bei Anwendung der Bunsen'schen Flamme sehr schwach sind und sich unter dem Einflusse des elektrischen Funken bedeutend verstärken, häufig bei Anwendung eines Condensators noch eine weitere Verstärkung und gleichzeitige Ausdehnung erfahren. In den meisten Fällen verlieren die Linien an Schärfe und werden nebelig. Diese stufenweise Veränderungen erklärt der Verfasser durch Verschiedenheiten der Temperatur; der condensirte Inductionsfunken ist heisser, als der gewöhnliche und dieser heisser, als die Gasflamme.

Hr. Ch. Violette zeigt durch sehr genaue Versuche, dass der nach dem Dumas'schen Verfahren gereinigte Wasserstoff (Bleinitrat, Silbersulfat, Kali und Schwefelsäure) vollkommen rein ist und vor Allem keine Spur Kohlenwasserstoff enthält.

Hr. A. Petit hat Zucker- und Säurebestimmungen in Reben- und Pflirsichbaumblättern ausgeführt; in den ersteren hat er 16 Grm. Rohrzucker, 17.5 Grm. Traubenzucker und 13—16 Grm. Säure (zum grössten Theil Weinsäure) per Kilogr. der Blätter gefunden, in den letzteren 33 Grm. Rohrzucker und 12 Grm. Glucose.

Academie, Sitzung vom 3. November.

Die HH. Berthelot, Coulier und d'Almeida haben eine neue Bestimmung der Dichte der 15procentigen Chlornatriumlösung,

welche als Normallösung zur Anfertigung der Baumé'schen Aräometer dient, ausgeführt.

1 Liter dieser Lösung wiegt in der Luft, bei 12.5° und 760^{mm} Barometerstand, 1110.57 Grm.

Zur Anfertigung einer Literflasche muss man, bei Wägen in der Luft, einführen

bei 4°	998.876 Grm. Wasser,
- 12.5°	998.404 - - - ,
- 15°	998.084 - - -

Hr. Berthelot legt der Academie eine interessante Abhandlung über einige calorimetrische Bestimmungen und Probleme vor. Es ist mir nicht möglich, einen Auszug davon zu geben, ich will nur anführen, dass Hr. Berthelot nach neueren Versuchen für die Tönung beim Auflösen des borsauren Natriums in Ammoniumsulfat (gleiche Moleküle) den Werth -1.72 Cal. gefunden hat, ferner, dass sich bei der Berechnung der Wärmetönung der Doppelzersetzung zwischen Quecksilberchlorid und Jodkalium ein Fehler eingeschlichen hat, dass dieser Werth $+13.67$ Cal. und nicht, wie früher angegeben, $+20.6$ Cal. beträgt.

Hr. Aimé Girard, in Fortsetzung seiner Untersuchungen der Zuckerarten (Dambonit und Bornerit) gewisser Kautschukarten, hat aus einem Kautschuk von Madagascar, den die Einheimischen mit dem Namen *Mateza rotina* bezeichnen, einen neuen krystallisirten Zuckerstoff, den Matezit, gewonnen. Derselbe, $C_{10}H_{20}O_9$, bildet harte warzenförmige Krystalle, welche sich sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol lösen und bei 181° schmelzen. Er kann sublimirt werden, wenn man ihn vorsichtig erhitzt. Jodwasserstoff spaltet ihn bei 110° in Jodmethyl und einen Zucker, die Matezodambose $C_9H_{18}O_9$, nach der Gleichung: $C_{10}H_{20}O_9 + HJ = CH_3J + C_9H_{18}O_9$. Letztere ist krystallisirbar und sehr leicht löslich; sie schmilzt bei 235° und verhält sich den Reagentien gegenüber wie die Dambose und Borneodambose. Der Matezit und die Matezodambose drehen die Polarisationssebene nach rechts und zwar ersterer um 79° und letztere um 6°.

Die Matezodambose ist nach dem Verfasser polymer mit der Dambose und der Borneodambose, wie aus folgenden Formeln hervorgeht:

Dambonit	$C_4H_8O_3$,	Dambose	$C_3H_6O_3$,
Bornerit	$C_7H_{14}O_6$,	Borneodambose	$C_6H_{12}O_6$,
Matezit	$C_{10}H_{20}O_9$,	Matezodambose	$C_9H_{18}O_9$.

Hr. Girard setzt die Untersuchungen dieser interessanten Körper fort.

Hr. J. A. Le Bel theilt ein Verfahren zur Isolirung des activen Amylalkohols aus gewöhnlichem Amylalkohol mit. Der Verfasser hat

beobachtet, dass der active und inactive Alkohol sich ungleich leicht durch Salzsäure ätherificiren, dass letzterer leichter und folglich zuerst angegriffen wird. Erhitzt man daher den käuflichen Alkohol mit concentrirter Salzsäure auf 100° oder sättigt man den Alkohol mit Salzsäure und erhitzt ihn auf dieselbe Temperatur, so wird der inactive Alkohol in Chloramyl verwandelt, während der active Alkohol grösstentheils unangegriffen bleibt. Man trennt alsdann Chloramyl und Alkohol durch Destillation und behandelt diesen von Neuem mit Salzsäure. Nach mehrmaligen Wiederholen dieses Verfahrens ist es Hr. Le Bel gelungen, einen Alkohol darzustellen, der die Polarisations-ebene um $22^{\circ}.5$ für 50 Centimeter dreht; Pasteur hat für seinen activen Amylalkohol ungefähr 20° gefunden. Dieser Alkohol siedet bei ungefähr 127° ; sein Chlorid bei 97° . Er enthält noch eine gewisse Menge inactiven Alkohols; denn sein Jodid, welches die Polarisations-ebene um $4^{\circ}.7'$ für 10 Centimeter dreht, lässt sich durch häufig wiederholtes Fractioniren in gewöhnliches Amyljodid und ein bei $144-145^{\circ}$ siedendes Amyljodid, das ein viel grösseres Rotationsvermögen ($8^{\circ}.40'$ für 10 Centimeter) besitzt, zerlegen. Hr. Le Bel setzt diese Untersuchungen fort und wird versuchen, die beiden Alkohole noch weiter zu trennen.

Hr. C. Calvert macht eine Mittheilung über die Veränderungen, welche Hühnereier beim Aufbewahren in verschiedenen Gasen und Lösungen erleiden.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 7. November.

Hr. Friedel theilt eine Notiz des Hrn. Ladenburg über die Existenz des zweiten fünffach Chlorbenzols mit; dieselbe findet sich schon in diesen Berichten (s. VI, S. 32) verzeichnet.

Hr. Bichat hat die vor einigen Jahren von Hrn. Pape über die Circularpolarisation und die Krystallform einiger Hyposulfate ausgeführten Untersuchungen wiederholt und dieselben fast vollständig bestätigt gefunden. Die Hyposulfate von Kalium, Strontium, Calcium und Blei krystallisiren im hexagonalen System und drehen im krystallisirten Zustande die Polarisations-ebene, das Kaliumsalz um 40 , das Bleisalz um 24 und das Strontiumsalz um 8 , das Drehungsvermögen des Quarzes gleich 100 gesetzt. Nur in einem Punkte differiren die Resultate ein wenig; Hr. Bichat hat nämlich an dem Kaliumsalze hemiedrische Flächen, links oder rechts von einer kleinen dreieckigen Fläche, beobachtet, was Hr. Pape vergeblich versucht hatte. Die Krystalle sind links oder rechts drehend, je nach der Lage dieser Flächen.

Hr. Friedel zeigt an, dass sich Bromchlorkohlenstoff $C Cl_2 Br$ an dem Licht langsam unter Bromabscheidung zersetzt; die Reaction geht leichter bei gleichzeitiger Gegenwart von Zinkstaub vor sich und liefert Perchloräthan $C_2 Cl_8$.

Hr. Friedel zeigt ferner an, dass man in Kleinasien einen neuen Fundort von Hessit (Tellurit von Gold und Silber) aufgefunden hat.

Hr. Ch. Girard macht eine Mittheilung über die Anwendung der Sulfosäure des Diphenylamins beim Färben und Zeugdruck in Grün oder Schwarz.

Er theilt ferner mit, dass das aus flüssigem Toluidin bereitete Dicrosylvamin ebenfalls flüssig ist und bei 308—312° siedet.

Hr. Lorin legt der Gesellschaft seine Arbeit über die Bildung von Oxalsäureäthern beim Erhitzen der mehratomigen Alkohole mit Oxalsäure vor; ich habe hierüber schon berichtet.

Fr. Friedel reclamirt in dem Namen des Hrn. Silva und dem seinen die Priorität für das von Hrn. Hartenstein vor Kurzem beschriebene Dichlorallylen (Journ. für pract. Chem. [2] VII, S. 308). Dieser Chemiker scheint die Untersuchungen der HH. Friedel und Silva, welche schon vor mehr als Jahresfrist veröffentlicht wurden, vollständig zu ignoriren.

263. Specificationen von Patenten für Frankreich.

94779. E. Dodé, Paris. „Graviren auf Glas.“

Datirt 4. April 1872.

Das Glas wird fein matt geschliffen und sodann mittelst eines Gemenges von Borsäure, Gummi und etwas Wasser die gewünschte Zeichnung aufgemalt. Nachdem die Zeichnung getrocknet, wird die Glasplatte auf eine zum Schmelzen der Borsäure hinreichende Temperatur erhitzt; die Säure ertheilt dem Glase wieder seinen Glanz und die Zeichnung ist fixirt. Man kann der Borsäure verschiedene Metalloxyde beimengen und erzeugt so farbige Bilder.

94787. Herpe. „Papierbreibereitung.“

Datirt 5. April 1872.

Der Patentinhaber wendet zur Fabrikation von Papierbrei eine in Algerien wachsende Pflanze Ferula, eine Art Bambusrohr, an. Die Operationen, denen er dieselbe unterwirft, bieten nichts Eigenthümliches dar.

94816. Faure und Kessler, Clermont-Ferrand. „Apparat zur Concentration von Flüssigkeiten.“

Datirt 10. April 1872.

Die Apparate, welche hauptsächlich zur Concentration von Schwefelsäure dienen sollen, bestehen aus einer Reihe flacher Gefässe, die sich in einer grossen Bleikammer befinden, worin sich die Dämpfe verdichten. Die Decke dieser Kammer ist so vorgerichtet, dass die verdichteten Tropfen nicht wieder in die Abdampfgefässe zurückfallen können.

94830. Piedallu. „Ledergerben.“

Datirt 6. April 1872.

Das Rohleder wird mit Kochsalz und Alaun imprägnirt und sodann mit einer Composition von Harz oder Colophonium, Talg und Steinöl in veränderlichen Pro-

portionen behandelt. Das Salz und der Alaun werden darauf mit Wasser ausgezogen.

Dieselbe Composition kann angewendet werden, um dem schon gegerbten Leder Geschmeidigkeit zu geben.

94840. Brin, Puteaux (Dép. de la Seine). „Conserviren von Nahrungstoffen.“

Datirt 6. April 1872.

Dieselben werden in Gefässe eingeschlossen, in denen man zuerst einen luftverdünnten Raum erzeugt und alsdann Gase, welche die Fäulnis verhüten, comprimirt. Darauf verschliesst man sie hermetisch. Die Natur der anzuwendenden Gase hängt von der Art der Nahrungsmittel ab.

94858. Martin und Delamotte. „Verfahren zum Ueberziehen der Metalle mit Nickel.“

Datirt 18. April 1872.

Die Erfinder ersetzen die gewöhnlich angewendeten Mineralsalze des Nickels durch Nickelsalze organischer Säuren. Man bereitet das Bad folgendermassen: Man löst in 15 Liter Wasser 1250 Grm. Citronensäure, 500 Grm. Chlorammonium oder Ammoniumsulfat, 500 Grm. Ammoniumnitrat, erhitzt die Lösung auf 80° und sättigt sie nach und nach mit frisch gefälltem Nickeloxydulhydrat. Darauf nimmt man sie vom Feuer hinweg, sättigt sie mit 2.5 Liter Ammoniak und verdünnt mit Wasser auf 25 Liter. Die Flüssigkeit enthält alsdann ungefähr 50 Grm. Nickel im Liter. Man lässt sie erkalten, setzt 500 Grm. Ammoniumcarbonat hinzu, lässt absetzen und filtrirt.

Die Flüssigkeit ist schwarzblau und zeigt 11° B. Unter dem Einfluss des electrischen Stromes setzt sie leicht eine dicke, glänzend weisse Schicht Nickel ab. Die Temperatur des Bades muss bei der Anwendung ungefähr 50° betragen. Ein Zusatz von etwas kaustischem Kali oder Natron erlaubt dickere Absätze zu erzielen.

94866. Société métallurgique pour l'exploitation des procédés Ponsard. „Ofen zur directen Stahlbereitung.“

Datirt 11. April 1872.

Der Ofen besteht aus zwei Theilen: 1) aus einer geneigten Sohle, auf der die mit Kohle gemengten Eisenerze bei Luftabschluss durch die heissen Gase eines Gasgenerators reducirt werden, 2) aus einem Flammofen, der direct neben dem ersten Raume angebracht ist, und in welchem die Gase, welche über das Erz gestrichen, durch heisse Luft verbrannt werden. Dieser Flammofen enthält ein Bad geschmolzenen Gusseisens, in welches man das reducirte Erz schiebt, affinirt und in Stahl verwandelt.

94886. Margueritte, Paris. „Verbesserungen bei der Alkoholbereitung.“

Datirt 18. April 1872.

Der Patentinhaber schlägt vor, die zuckerhaltigen Flüssigkeiten vor der Gährung mit einer Säure (Schwefelsäure, Phosphorsäure, saures Calciumphosphat) zum Sieden zu erhitzen. Die so vorbereiteten Flüssigkeiten liefern bei der Gährung einen viel reineren Alkohol, und die Kosten der Rectification des Rohalkohols werden bedeutend vermindert.

94965. Stock, Paris. „Bereitung von Phosphorsäure.“

Datirt 16. April 1872.

Die rohen Phosphormaterialien werden in der Kälte oder Hitze mit Salzsäure behandelt (3 Mol. der letzteren für ein Mol. des Phosphats), die Lösung wird mit

Baryhydrat vollständig ausgefällt, und der durch Decantation ausgewaschene Niederschlag wird durch eine passende Menge Schwefelsäure genau zersetzt. Nach Abfiltrirung des unflüchtigen Baryumsulfats wird die Lösung eingedampft.

94986. Mallet, Paris. „Trockene Destillation der Knochen.“

Datirt 20. April 1872.

Die Verbesserungen, welche der Erfinder patentirt, bestehen in der Form der zur Destillation der Knochen angewendeten Retorten und in den zur vollständigen Condensation der theerartigen Producte und der Ammoniakverbindungen dienenden Vorrichtungen. Die Retorten sind so eingerichtet, dass man dieselben auch zur Einsicherung der Knochen verwenden kann; eine besondere Vorrichtung ermöglicht nämlich Luft in dieselben einzuführen.

95009. Evrard, Douai (Dép. du Nord). „Behandlung von Talg und Trennung der darin enthaltenen Fettkörper.“

Datirt 11. Mai 1872.

Die Trennung der Fettkörper des Talges wird durch Petroleumäther (Dichte 0.66) erzielt; das Patent beschreibt einen Apparat zur Ausführung der Operationen.

95016. Henderson. „Verbesserungen bei der Verwandlung des Gusseisens in Eisen und Stahl und bei der Reinigung des Gusseisens.“

Datirt 28. April 1872.

Die Reinigung des Eisens wird durch Fluorverbindungen erzielt. Die Bekleidung der Sohle und der Wände des Ofens wird mit einem Gemenge von Fluorcalcium und Kieselsäure oder Thonerdesilicat hergestellt. Diese Mischung wirkt auf das Silicium, den Schwefel, den Phosphor und den Kohlenstoff des Eisens. Man kann dieselbe auch direct in das geschmolzene Gusseisen eintragen. Auf 1000 Kilogr. weissen Gusseisens von Cleveland wendet man 90—125 Kilogr. Flussspath und 65—90 Kilogr. Kieselsäure oder ein dem Flussspath gleiches Gewicht Thonerdesilicat an. — Der Patentinhaber schlägt auch die Anwendung von Gemischen von Fluoriden und Carbonaten oder Calciumfluorsilicat und Oxyden vor.

95029. De Rutenberg. „Anwendung des Randanits zur Dynamitfabrikation.“

Datirt 25. April 1872.

Der Randanit (natürliches Kieselsäurehydrat) wird zuerst in der Luft trocknen gelassen, dann bei Hellrothgluth geglüht und fein gesiebt. In gewissen Fällen ist es erforderlich, den Randanit vor diesen Operationen mit Säuren zu behandeln. Der feine Staub wird alsdann einfach mit Nitroglycerin vermischt. Zur Herstellung eines Dynamits von geringer Explosionsfähigkeit wendet man gleiche Theile beider Stoffe an; ein Gemenge von 4 Th. Nitroglycerin und 1 Th. Randanit ist höchst explosiv.

95068. Beau und Commaille. „Entfärben und Läuterung von Oelen.“

Datirt 18. Mai 1872.

Das Patent beschreibt zwei Verfahren, welche hauptsächlich bei Oelrückständen oder mittelst Schwefelkohlenstoff wiedergewonnenen Fetten angewendet werden sollen. 1) In das geschmolzene Fett trägt man nach und nach eine Lösung eines übermangansauren Alkalis ein, rührt tüchtig um und fügt alsdann eine äquivalente Menge Salzsäure hinzu (auf 1 Kilogr. Permanganat 3,159 Kilogr. Salzsäure von 20° Baumé). 2) das Oel wird mit einer Lösung von Kaliumchlorat innig vermischt und darauf mit einer passenden Menge Salzsäure versetzt (auf 1 Kilogr. Kaliumchlorat 1.755 Kilogr. Salzsäure von 20° Baumé).

364. R. Gerstl, aus London den 12. November.

Die erste nach den Sommerferien gehaltene Sitzung der Chemischen Gesellschaft hat am 6. d. M. in den neuen Räumlichkeiten des bedeutend erweiterten Burlington Palastes stattgefunden. Das grosse, weite Viereck, das sich vor dem alten Gebäude — nunmehr dem centralen Theile — hinstreckte, ist jetzt auf allen vier Seiten mit Baulichkeiten bedeckt, in denen die Royal Society, die Geographische, die Asiatische, die Botanische und die Chemische Gesellschaft einlogirt sind. Der mittlere, nördliche Theil des grossartigen Carré's ist Sitz der Akademie der schönen Künste.

Die neue Residenz der Chemical Society, in dem südöstlichen Flügel der nach Piccadilly gerichteten Front gelegen, kann, was Ausdehnung und Ausstattung betrifft, nicht anders als prachtvoll bezeichnet werden. Nebst zwei schönen, grossen Sälen, bezüglich Bibliothek und Sitzungssaal, giebt es einen Berathungssaal für den Ausschuss, einen Theesalon, mehrere kleinere Räume für verschiedene Zwecke und schliesslich ein Laboratorium. Dies Letztere befindet sich zunächst dem Sitzungssaale und soll zur Vorbereitung der einzelnen Vorträge illustrirenden Experimente dienen.

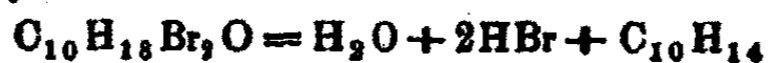
Die Kosten für Bau und den grössten Theil der innern Einrichtung wurden vom Staate getragen. Wer die englischen Verhältnisse kennt, wird nicht wenig überrascht sein über diese Freigebigkeit einer gegen die Wissenschaft und deren Jünger sonst sehr unhold gesinnten Regierung. Der Präsident, Professor Odling, hob dies in seinen die Sitzung eröffnenden Worten gebührend hervor und betonte den Umstand, dass diese Hülfeleistung seitens des Staates mit keinerlei Regierungscontrole über die Vereinsangelegenheiten verbunden sei. Der Vorsitzende erwähnte weiter, dass Dr. Russell, einer der Sekretäre der Gesellschaft, sich besondere Verdienste um die rasche Instandsetzung des Hauses erworben hätte.

Der erste der Vorträge war eine Mittheilung von D. Howard über die optischen Eigenschaften einiger Modificationen der Cinchona-Alkaloide. Verfasser beobachtete, dass die Ablenkungswerthe von Chinicin und Cinchonin ziemlich nahe mit denen der bezüglichen Original-Alkaloide übereinstimmten. Das mittlere spec. Drehungsvermögen von Chinin und Chinidin in alkoholischer Lösung ist 47° nach rechts und das von Chinicin (berichtigt für sein Kryställwasser) 41° ; in verdünnter Schwefelsäure drehen dieselben 20.5° und 19.4° bezüglich. — Ebenso stehen die optischen Werthe von Chinicin und Cinchonin den Werthen der aus diesen Körpern durch nascirenden Wasserstoff gebildeten Verbindungen nahe. Verfasser bezweifelt die Angabe Schützenberger's, der zufolge diese Verbindungen ein Molekül Wasser mehr enthielten, als die bezüglichen ursprünglichen

Alkaloide, da bei Behandlung von Cinchonin und Cinchonidin mit Zink und wässriger Schwefelsäure erst nach Zusatz eines bedeutenden Ueberschusses von Säure Wasserstoff sich zu entwickeln anfängt. — Durch Einwirkung von Jod- und Bromäthyl auf die Cinchona-Alkaloide erhielt Verfasser Aethylverbindungen, deren Drehungsvermögen dem in ihnen enthaltenen Originalsalze nahezu proportional ist.

Dr. Wright brachte eine vorläufige Notiz über Wermuth- und Citronenöl zu unserer Kenntniss. Chlorzink scheint auf Absinthol in derselben Weise einzuwirken, wie auf das isomere Myristicol; die Elemente von Wasser werden entzogen, und Cymol nebst einem Harze bleiben zurück. Phosphorpentachlorid bringt zwei Körper hervor; der eine, bei etwa 176° siedend, scheint Cymol zu sein; der andere, mit dem Siedepunkt 235° scheint mit dem von Flesch¹⁾ erhaltenen Thiocymol C_6H_8 $\left\{ \begin{array}{l} C_3H_7 \\ CH_3 \\ HS \end{array} \right.$ identisch zu sein. — Verfasser

findet, dass der Hauptbestandtheil des Citronenöls $C_{10}H_{18}O$ ist, und dass durch wasserentziehende Mittel aus demselben nicht Cymol, sondern andere Substanzen gebildet werden. Werden in die Verbindung 2 Molecüle Brom eingeführt, und erhitzt man den Bromabkömmling, so erhält man ein Cymol, das allem Anscheine nach mit den bisher bekannten Cymol identisch ist:



W. F. Donkin beschrieb ein neues Verfahren zur Bestimmung der Nitrate in Trinkwässern. Grundlage der Methode ist die von Sprengel angegebene Reaction, derzufolge ein aus Phenol, Schwefelsäure und einer höchst geringen Menge eines salpetersauren Salzes bestehendes Gemisch beim Erhitzen sich roth färbt. Etwa 10 C. C. des zu untersuchenden Wassers werden, nach Zusatz eines Tropfens concentrirter Chlorammonlösung, zur Trockne eingedampft; der Rückstand wird mit 3 C. C. einer aus 1 Vol. Phenol, 2 Vol. Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser bestehenden Mischung während zehn Minuten auf dem Wasserbade erhitzt; die bräunliche Flüssigkeit wird verdünnt, mit Ammoniak in Ueberschuss versetzt und bei Seite gestellt. Auf Zusatz des Ammoniaks tritt eine schöne bläuliche Färbung ein, die nach und nach tiefer wird, bis sie in ungefähr einer halben Stunde ihre grösste Intensität erreicht hat.

Gleichzeitig mit dieser Operation wird eine wässrige Lösung einer bekannten Menge von Salpeter — etwa 0.5 Milligr. — in ähnlicher Weise behandelt; beide blaue Flüssigkeiten werden mit Wasser auf 100 C. C. gebracht, und nun vergleicht man die Farbentiefen der beiden. Das

¹⁾ Diese Berichte VI, 479.

Vergleichen geschieht dadurch, dass man von beiden solche Mengen nimmt, als erforderlich, um, wenn auf gleiche Raumtheile gebracht, ein und dieselbe Tinte zu zeigen. Diese Mengen stehen im umgekehrten Verhältnisse zur Menge des Stickstoffs in Gestalt von Nitraten in den zwei Flüssigkeiten, und es kann somit hieraus der Stickstoff des zu untersuchenden Wassers berechnet werden.

Es ist nothwendig, um gleichförmige Resultate zu erzielen, gewisse Vorsichtsmassregeln zu beachten. Das Lösen des Eindampfrückstandes in der Säuremischung muss so viel als thuntlich in der Kälte stattfinden, und das darauf folgende Erhitzen muss allemal von derselben Zeitdauer sein, — 10 Minuten ergeben das reinste Blau. Unterlässt man den Zusatz von Chlorammon, so erhält man eine grüne, nicht blaue Färbung, die aber bei Gegenwart von viel Chlor im Wasser bläulich wird, — desshalb wird nun auf alle Fälle Chlorammon in Ueberschuss zugesetzt.

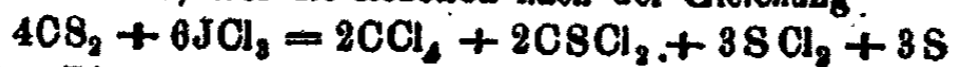
Die angestellten Probeanalysen stimmen gut überein und zeigen, dass nach diesem Verfahren ein Unterschied von 1 Theil Stickstoff in 4000000 Theilen Wasser noch ersichtlich ist, wenn man mit 10 C. C. operirt.

Aehnlich den salpetersauren Salzen können Nitrite bestimmt werden.

Mit Bezugnahme auf vorstehende Mittheilung meinte Prof. Frankland, dass der Process recht nützlich sein dürfte, wo, in Folge von zu geringen Mengen von Nitraten in einem Wasser, die Quecksilber- und Schwefelsäure-Methode nicht genüge.

Hr. W. Thorpe bemerkte, dass man den von zu geringem Nitratgehalte eines Wassers herrührenden Uebelstand durch Zusatz einer bekannten Menge von einer Normalnitratlösung beseitigen könnte. Es handle sich eben nur um das Einsammeln einer messbaren Menge Gases.

J. B. Hannay liess Trichlorjod auf Schwefelkohlenstoff einwirken. Er fand, dass die Reaction nach der Gleichung



verlaufe. Die abweichenden Ergebnisse, die Weber erhalten hatte, sollen daher rühren, dass das Trichlorid wahrscheinlich Monochlorid enthielt. Um reines Trichlorid zu gewinnen, leitet Verfasser Chlor über Jod in einer Retorte bis zur Bildung eines röthlich-gelben festen Körpers, erhitzt diesen, um das Trichlorid abzutreiben, behandelt den bleibenden Rückstand von Monochlorid abermals mit Chlor u. s. w.

365. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

1492. T. Christy jun. und A. Bobrownicki, London.

„Behandlung ammoniakalischer Wässer“

Datirt 16. Mai 1872.

Die Specification ist eine Entwicklung bestgültig Erweiterung von Pat. 1827 (1872), welches das Niederreißen der stickstoffhaltigen Körper mittelst Kieselfluorwasserstoffsäure oder Siliciumchlorid beschreibt. Der so erhaltene Niederschlag wird nach Trocknen an der Luft in geschlossenen Gefässen mit Aetzkalk oder Aetzkali vermengt und das hierbei sich entwickelnde Ammoniak durch eine Luftpumpe entfernt. Die Operation wird ohne Erhitzen vorgenommen.

Stammen die Wässer von Gaswerken her, so können dieselben auch auf Cyan verarbeitet werden nach dem obigen Verfahren. Die nach dem Austreiben des Ammoniaks bleibende Masse wird mit einer Säure versetzt bis alle Kieselsäure ausgeschieden worden. Der gelatinöse Niederschlag wird für längere Zeit der Einwirkung der Luft ausgesetzt, hierauf mit einer alkalischen Flüssigkeit extrahirt und dieser Auszug mit einer angesäuerten Lösung eines Eisensalzes vermengt. Die sauer reagirende Masse muss eine schön violett-blaue Farbe besitzen. Man lässt absetzen, decantirt und wäscht den Niederschlag von Berlinerblau mit kaltem Wasser.

1494. R. Porter, Obiswick bei London, und F. Porter, London.

„Destillir-Cylinder.“

Datirt 16. Mai 1872.

Das Princip des Apparates ist, das zu destillirende Material (flüssig oder fest) in dünnem Strahle und nur allmählig auf die erhitzten Seiten des Destillirgefässes fallen zu lassen. Die gleichmässige Ausbreitung wird mittelst einer im Innern des nicht ganz vertikal stehenden Cylinders ab- und aufgehenden, mit Schaufeln versehenen Spindel bewerkstelligt.

1506. J. Jeyes, Plaistow, Engl. „Künstliches Feuermaterial.“

Datirt 17. Mai 1872.

Steinkohlencoaks, Holzkohle und dergl. werden getrocknet und mit Kresot getränkt.

1509. J. A. Froitzheim, Cöln, Deutschl. „Lithofracteur.“

Datirt 17. Mai 1872.

Diese Specification ist sehr schlecht abgefasst, man kann den rechten Sinn des Inhaltes nicht ausfindig machen. Solch' eine Beschreibung sollte eigentlich vom Patentamte abgewiesen werden, — das Gesetz verlangt von jeder Specification Klarheit und Bestimmtheit, so dass man deutlich erkenne, welches Verfahren, was für Bestandtheile, in welchen Mengen, ein Erfinder als seine Erfindung reclamire.

Dieser Punkt des Patentgesetzes hat natürlich Nichts zu thun mit dem Werthe der patentirten Erfindung; er kann das Patentiren irgend welchen Unsinn nicht verhindern, — er verlangt bloss, dass der Unsinn schön deutlich beschrieben werde.

1512. J. A. Turner, Manchester und G. Davies, Chorley, Engl.

„Wasserdichtes Packmaterial.“

Datirt 18. Mai 1872.

Papier wird mit einer wasserdichten Composition bestrichen und dieser Anstrich mit Baumwollflocken, wie solche aus einer Krämpelmaschine hervorkommen, überzogen.

1514. A. T. Becks, Aston bei Birmingham. „Rückgewinnung des Zinkes von galvanisirtem Eisen.“

Datirt 18. Mai 1872. P. P.

Abfälle von verzinktem Eisen werden in eine saure Lösung eines Zinnsalzes getaucht. Das Zink verdrängt das Zinn und kann aus der Lösung auf eine der gewöhnlichen Weisen niedergeschlagen werden.

1516. J. Baird, Glasgow. „Behandlung von Schmierölen.“

Datirt 18. Mai 1872.

Zweck der Behandlung ist, die den meisten Oelen und Schmiermaterialien eigenthümliche Oxydirbarkeit zu benehmen, und wird dies durch Zusatz von Schwefel bewerkstelligt. Man erhitzt die Materialien in offenen Pfannen mit dem zugesetzten Schwefel, bis letzterer geschmolzen ist, und lässt abkühlen. Die Menge des Schwefels varirt je nach der Natur des Oeles und der Art der Verwendung von 2 bis 10 pro Cent.

1521. C. Herveux, London. „Gerben von Häuten.“

Datirt 18. Mai 1872.

Es handelt sich blos um Verbesserungen im mechanischen Theile. Dem beschriebenen Verfahren zufolge sollen Häute nach 8 bis 12 Tagen so zubereitet sein, wie beim gewöhnlichen Verfahren in 10 bis 12 Monaten.

1525. E. Solvay, Brüssel. „Darstellung von kohlensaurem und doppeltkohlensaurem Natron.“

Datirt 18. Mai 1872.

Die Methode ist die bekannte, vom Erfinder vor einigen Jahren patentirte, der zufolge Kohlensäure in eine mit Ammoniak gesättigte Kochsalzlösung geleitet wird. Die gegenwärtige Specification schlägt einen veränderten Apparat zur Ausführung der Operation vor. Während ursprünglich die zu behandelnde Lösung in horizontaler Richtung sich fortbewegte und in nur dünnen Schichten mit dem Gase in Berührung kam, wird gegenwärtig die Salzlösung in verticalen Cylindern von 85 bis 60 Fuss Höhe hinabfließen gelassen, und die Kohlensäure tritt am Boden des Gefässes unter einem Drucke von anderthalb bis zwei Atmosphären ein. Der Cylinder enthält mehrere horizontal eingeffigte, mit kleinen Löchern versehene Platten um den Gasstrom frei zu zerkleinern.

1539. W. Weldon, Putney bei London. „Gewinnung von Chlor.“

Datirt 21. Mai 1872.

(Nicht vollgültiges Patent.)

Statt das Chlorammonium, welches in der Darstellung von Pottasche und Natron nach Solvay's Methode resultirt, mit Kalk zu zerlegen, wird zu diesem Zwecke Magnesia oder die Oxyde von Zink, Kupfer oder Blei vorgeschlagen. Das sich ergebende metallische Chlorid wird unter Zutritt von Luft oder von Luft und Wasserdampf erhitzt; es entsteht Chlor oder bestiglich Salzsäure, und das Metall-oxyd wird wiederhergestellt.

1540. Kenyon, Kenyon und Swindelle, Warrington. „Darstellung von Schwefelsäure und Chlor.“

Datirt 21. Mai 1872.

Kochsalz oder Chlorkalium wird mit dem zu seiner Zersetzung erforderlichen Aequivalente von Schwefel in Gestalt von Eisen- oder Kupferkies unter Luftzutritt gebrannt, und die gasförmigen Zersetzungsproducte werden in hohen Thürmen mit Salpetersäure oder Chromsäure (letztere als Lösung von chromsaurem Kalk) gewaschen, um die Schwefel- in Schwefel-Säure übersuführen und gleichzeitig das

Chlor abzuschleiden. Die genannten Materialien werden fein gepulvert, innig gemengt und mit etwas Wasser zu Ziegeln geformt. Wendet man Salpetersäure an, so setzt man dem Kochsalz und Kiese ein wenig Salpeter zu, um den Verlust an Salpetersäure zu ersetzen. Die zum Waschen gebrauchten Säuren werden auf eine der üblichen Weisen wiedergewonnen und abermals in die Thürme gebracht.

1574. W. R. Lake, London. (Für W. Rogers, Asolo, und T. J. Burchfield, Allegheny, beide Orte in Pennsylvanien, V-St.).
„Specialität in Eisenblech.“

Datirt 28. Mai 1872.

Es handelt sich um die Darstellung des sogenannten „russischen“ Eisenblechs und besteht selbe in dem Oxydiren der Oberfläche und nachherigem Einarbeiten (durch Hämmern oder Walzen) des Oxydes in die Masse des Blechs. Die Oxydation wird vom Patentinhaber auf die folgende Weise bewerkstelligt:

Das zu bearbeitende Blech wird in gleichförmiger Weise mit grobkörnigem Holzkohlenpulver bestreut, mit einem zweiten Bleche bedeckt, dieses mit Kohlenpulver belegt u. s. w., und auf diese Weise werden etwa 40 Bleche mit einander vereinigt in einen Flammenofen gebracht, hier mit in Wasser getränktem Holze umgeben und bis auf Rothgluth erhitzt. Man nimmt dann den Stoss von Blechen heraus, unterwirft ihn den Schlägen eines Dampfhammers, sondert die Bleche von einander und arrangirt sie so, dass die Aussen in die Mitte, die mittlern nach Aussen kommen, bringt wieder in den Ofen, erhitzt, hämmert die Charge, arrangirt sie abermals und wiederholt diese successiven Operationen vier- bis fünfmal.

366. Titelübersicht der in den neuesten chemischen Journalen veröffentlichten Aufsätze (18. October — 15. November).

I. Polytechnisches Journal von Dingler.

(Bd. 210. 1.)

- Crafte, J. M. Ueber die quantitative Bestimmung des Eisenoxydes mittelst unterschwefligsauren Natrons.
 Thorp, William. Ueber Gewinnung von Oxalsäure aus Sägespänen und aus Kleis, sowie aus Lignose.
 Roux und Sarrau. Experimentelle Untersuchungen über explosive Substanzen.
 Bischof, Gust. Ueber das Reinigen des Wassers und über die Wirkung des Eisenschwammes auf unreines Wasser.
 Sonnenschein, F. L. Ueber ein neues Reagens auf Blut und Anwendung desselben in der forensischen Chemie.
 Tschammer. Ueber die Bereitung condensirter Milch.
 Weisskopf, Paul. Polirgold.

II. Archives des sciences phys. et nat. (Genève.)

(Octobre.)

- Kopp, E. Les couleurs d'aniline à l'exposition de Vienne.
 Marignac, C. Sur la solubilité du sulfate de chaux et sur l'état de saturation de ses dissolutions.

III. Sitzungsberichte der math. phys. Classe der Königl. Academie zu München.

(II.)

- Buchner, L. A. Ueber die Löslichkeit der arsenigen Säure in Wasser.
 2) Ueber die Selbstentzündung des Heues.

Erlenmeyer. Ueber die Bestandtheile des Arnicawassers und des ätherischen Arnicaöls.

IV. Comptes rendus.

(18. 14.)

Cahours. Sur de nouveaux dérivés du propyle (suite).
 Déclat. Traitement du charbon et de la pustule maligne par l'acide phénique et le phénate d'ammoniaque.
 Meisen. Sur la condensation des gaz et des liquides par le charbon de bois. Phénomènes thermiques produits au contact des liquides et du charbon. Liquéfaction des gaz condensés.
 Ditte, A. Production par voie sèche de quelques borates cristallisés.
 Gal, H. Recherches sur l'acide tribromacétique.

(15. 16. 17.)

Favre, P. A. et Valsen, C. A. Sur la dissociation cristalline (anile): évaluation et répartition du travail dans les dissolutions salines.
 Ditte, A. Production par voie sèche de quelques borates cristallisés.
 Hautefeuille, P. Sur les chlorovanadates.
 Vincet, C. Mode de production de méthylamines dans la fabrication des produits pyrolytiques.
 Chevreul. Sixième Note sur le guano.
 Favre, P. A. et Valsen, C. A. Recherches sur la dissociation cristalline: Evaluation et répartition du travail dans les dissolutions salines.
 Violette, Ch. Sur la purification du gaz hydrogène.
 Petit, A. Sur le sucre contenu dans les feuilles de vigne.

V. Annalen der Chemie und Pharmacie.

(Bd. 189. 1. 2. 3.)

Hübner, H. und Post, J. Ueber Bromtoluole und das Verhalten ihrer Wasserstoffatome. Erster Theil.

1) Krystallisirtes Parabromtoluol:

- I. α -Parabromsulftoluol; von J. Post und G. Retschy.
- II. α -Parabromsulfnitrotoluol; von P. Hüsselbarth.
- III. α -Parabromsulfbenzoesäure; von Demselben.
- IV. β -Parabromsulftoluol; von G. Retschy, P. Hüsselbarth und J. Post.
- V. β -Parabromsulfnitrotoluol; von P. Hüsselbarth.
- VI. β -Parabromsulfbenzoesäure; von G. Weiss.
- VII. Orthosulftoluol; von M. Terry.
- VIII. Toluolsulhydrat (Ortho-); von J. Post.

2) Flüssiges Orthobromtoluol:

- I. Orthobromsulftoluol; von G. Retschy, F. G. Müller und J. Post.
- II. Orthobromsulfnitrotoluol; von F. C. G. Müller.
- III. Orthobromsulfbenzoesäure; von G. Retschy.
- IV. Metasulftoluol; von F. C. G. Müller.

- 3) Die Sulfigruppe tritt innerhalb weiter Wärmegrenzen an dieselbe Stelle in das krystallisirte Bromtoluol; von G. Weiss.
- 4) Die isomeren Abkömmlinge des Bromtoluols gehen durch Wärme nicht ineinander über; von N. Terry und G. Retschy.
- 5) Ueber die Stellung der Bestandtheile in den aus Brom und Toluol gebildeten Bromtoluolen; von H. Hübner.
- 6) Ueber Gesetzmässigkeiten im Krystallwassergehalt; von Demselben.
- 7) Ueber Molecularverbindungen; von Demselben.
- 8) Ueber Werthigkeit; von Demselben.

Johnson, S. W. Ueber die Bestimmung des Stickstoffs.

- Ludwig, E. Ueber den Atskamit.
 Beilstein, F. und Kuhlberg, A. Ueber die Nitroderivate des Naphtalins.
 Rathke, B. und Schäfer, P. Ueber die Einwirkung von Sulfoacetylchlorid auf Amide.
 Schäfer, P. Ueber Dibenzamid.
 Heintz, W. Notiz über ein Polyaceton.
 Heintz, W. Ueber die Darstellung des Alanins mittelst Cyankalium und einen dabei als Nebenproduct erhaltenen Körper (Lactylharstoff).
 Haushofer, K. Ueber die Constitution natürlicher Silicate.
 Gorlainow, W. und Butlerow, A. Ueber die Polyoleine und die Umwandlung von Aethylen in Aethylalkohol.
 Hlasiwetz, H. und Habermann, J. Ueber die Proteinstoffe. Zweite Abhandlung.
 Tommasi, D. und David, H. Ueber eine Verbindung von Pikrinsäure mit Essigsäureanhydrid.
 Kaehler, J. Studien über die Verbindungen aus der Camphergruppe. Vierte Abhandlung.
 Flavitzky, F. Ueber die isomeren Amylene aus Gährungsamylalkohol.
 Dorp, W. A. van. Synthese des Anthracens und des Dimethylantracens.
 Liebermann, Carl. Ueber Öörlignon und dessen Derivate.
 Liebermann, C. und Dittler, Aug. Ueber Pentaöromresorcin und Pentabromorcin.
 Brodie, B. C. Ueber eine Synthese von Sumpfgas und Ameisensäure und die electrische Zersetzung des Kohlenoxyds.
 d'Henry, L. Anwendung des einfarbigen Lichtes der Natronflamme zur Erkennung des Farbenwechsels der Lackmustrinctur bei der Alcalimetrie.
 Carius, L. Ueber die Zersetzung der Salpetersäure in der Wärme.
 Liechti, Dr. L. Paul und Kempe, Bernhard. Ueber die Chloride des Molybdäns.
 Meyer, Lothar. Ueber das Atomgewicht des Molybdäns.
 Hintz, E. Ueber Chromdioxyd.
 Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium in Greifswald:
 85) Gerver, F. Ueber die Sulfothotoluidinsäure.
 Mixer, W. G. und Dana, E. S. Specifische Wärme des Zirkoniums, Siliciums und Bors.

VI. Sitzungsberichte der Kais. Academie der Wissenschaften zu Wien.

(April und Mai.)

- Horsford. Die Reduction der Kohlensäure zu Kohlenoxyd durch Eisenphosphat.
 Hlasiwetz und Habermann. Ueber die Proteinstoffe.

VII. Neues Repetitorium der Pharmacie.

(Bd. 22. 10.)

- Vogel, Aug. Zur Werthbestimmung des Chlorkalkes.
 Jobst, Jul. Ueber javanische Chinarinden.

VIII. Archiv der Pharmacie.

(October.)

- Mäder, Herm. Chemische Untersuchungen thüringischer Schiefer aus der Nähe von Lehesten bei Gräfenenthal.
 Wand, A. S. Versuche über die Zersetzung des Schwefelarsens durch Wasser.
 Wittstein, G. C. Ueber den Weingeistgehalt des Marsalaweins.
 Fleischer, E. Ueber die Manganate des Baryts.
 Picinus, Osc. Ueber Darstellung von Chromsäure.

Blass, J. O. Ueber Schimmelbildung in den wässerigen Lösungen der organischen Säuren.

Mylius, C. und Mylius, E. Ueber die Zusammensetzung des Cascarillins.

IX. Polytechnisches Journal von Dingler.

(Bd. 210, 2.)

Vogt, L. Bestimmung des Sauerstoffs in den aus den Bleikammern entweichenden Gasen.

Fischer, F. Ueber die Verwerthung städtischer Abfallstoffe.

Magnon, Hervé. Bericht über Coignet's Verfahren zur Zubereitung der für die Fabrication von Kunstdünger bestimmten Substanzen thierischen Ursprungs.

Broxner. Ueber Fleisch-Conservirung für den Armegebrauch.

X. Berg- und Hüttenmännische Zeitung.

(October, No. 40—44.)

Systematische Aufbereitung der Erze durch trockene Zerkleinerung, Classification und Luftseparation.

Jordan, L. Erzeugung von siliciumreichem Roheisen. Gießen von Stahl unter Druck.

Erichson's and Maardt's combinirte Vercokungsöfen und Abdampfpfannen.

Thoma, A. Darstellung von Gusseisen, Schmiedeeisen und Stahl mittelst Gasen

Scheurer-Kestner's Apparat zum Messen des Zuges in Schornsteinen.

Hahn, O. H. Ueber das Bleischmelzen in Utah.

Neuerungen beim Bessemerprocess.

Vorkommen von Magnetisenerz in Südrussland.

St. Gotthard-Tunnel.

Dr. Röhrig und E. Haass. Die Eisenerze der Bidasos und deren Behandlung durch Röstung und Anlaugung.

Lehmann, W. Hülfsinstrument beim Markscheiden.

Stetefeldt's Röstofen in Verbindung mit der Pfannenamalgameation in den Vereinigten Staaten von Nordamerika.

Der Hunt- und Douglas-Process zur Kupfergewinnung auf nassem Wege.

Kerpely, A. Die Eisenindustrie in England.

Strippelmann L. Zweckmäßigkeit der Herausgabe eines montanistischen Händlers.

Piltz'scher Bleiöfen und White's rotirender Röstofen in Nordamerika.

Ledebur, A. Ueber die Gasentwicklung aus dem flüssigen Roheisen.

Siemens' Methode der Darstellung von Eisen und Stahl direct aus Erzen.

Wiborgh. Fabrication der Pinassiegel in Wales.

Kerpely. Das Eisen auf der Wiener Weltausstellung.

Thum, F. A. Ueber Zinkwalzen.

Greiner, A. Definition von Stahl.

Dr. Burkart. Die Bergwerksproduction der Colonie Victoria in Australien im Jahre 1872.

Eisenhöfen in Modellen und Zeichnungen auf der Wiener Weltausstellung.

Gillot. Holzverkohlungs.

Mc Glew's. Adleröfen zu Austin (Nevada).

Wilson. Directe Eisenerzeugung durch Gas.

Nächste Sitzung: Montag, 24. November.



Sitzung vom 24. November 1873.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach Genehmigung des Protocolls werden gewählt:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

G. vom Rath, Marienstr. 5. 2 Tr.,
Heinrich Jacob Neuhaus, Universitäts-Laboratorium,
Emil Beringer, Charlottenburg;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Dr. Lawrence Smith, Louisville, Kentucky, U. S.,
L. Siebold, Apotheker in Manchester, 225. Oxford Street,
Dr. Heinrich Geissler in Bonn,
Wenzel Umlauff in Zürich (Laboratorium des Polytechnicums),
Rudolf Maag in Zürich (ebenda),
Franz Lütgens in Zürich (ebenda).

Für die Bibliothek sind eingegangen:

- 1) XII. Jahresbericht über die Fortschritte in der Zuckerfabrication.
- 2) Sachregister zu den Jahresberichten über die Fortschritte in der Zuckerfabrication von I—XII.
Geschenke des Herausgebers (K. Statmer).

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

- 1) Chemisches Centralblatt. No. 46, 46, 47.
- 2) *Revue scientifique*. No. 19, 20, 21.
- 3) Archiv für Pharmacie. October.
- 4) Deutsche Industriezeitung. No. 46, 47.
- 5) *Revue hebdomadaire*. No. 41, 42.
- 6) Annalen der Landwirtschaft. No. 90—92.
- 7) *Archives néerlandaises* 1869. 1. u. 2. (Auf Wunsch des Bibliothekers nachgesendet.)
- 8) Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt. zu Wien. No. 18.
- 9) Monatsberichte der Acad. der Wissenschaften zu Berlin. Juni, Juli, August.
- 10) *Journal of the Chemical society*. November.
- 11) *Bulletin de la Société chimique de Paris*. No. 10.

Durch Kauf:

- 1) *Comptes rendus*. No. 15, 16, 17.
- 2) Polytechnisches Journal von Dingler. Bd. 210, Heft 2 und 3.

Mittheilungen.

367. Julius Thomsen: Ueber den Einfluss der Temperatur auf die chemische Wärmetönung.

(Eingegangen am 17. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

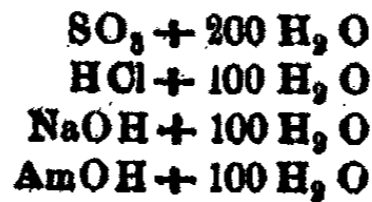
1. Die chemische Wärmetönung ist bekanntlich keine constante Grösse; sie ist abhängig von der Temperatur, dem Aggregatszustande und den übrigen Umständen, unter welchen die Körper auf einander reagiren.

In der vorliegenden Mittheilung werde ich nur den Einfluss der Temperatur auf die chemische Wärmetönung besprechen und zwar auf diejenige, welche die Reactionen auf nassem Wege begleitet. Die Mehrzahl der thermochemischen Massbestimmungen werden durch Reaction von wässrigen Lösungen ausgeführt, weil die Bestimmungen auf diesem Wege gewöhnlich mit grösserer Genauigkeit, als auf dem trockenen Wege sich ausführen lassen. Die Resultate, welche erreicht worden, haben also nur Gültigkeit für die bestimmte Temperatur, bei welcher die Reaction durchgeführt ist. Damit die Resultate vergleichbar sein können, ist es nothwendig, die verschiedenen Reactionen bei derselben Temperatur durchzuführen, und ich habe mich in meinen Versuchen fast überall einer Temperatur von 18° C. bedient. Um die Wärmetönung einer Reaction für eine andere Temperatur zu berechnen, ist eine Kenntniss der specifischen Wärme der reagirenden und resultirenden Flüssigkeiten nothwendig, und meine Untersuchungen über die specifische Wärme wässriger Lösungen (Pogg. Ann. 142, S. 353) enthalten für viele Fälle das nöthige Material zu einer solchen Berechnung. Ich habe beispielsweise (l. c. S. 375—376) die Aenderung der Neutralisationswärme mit der Temperatur bei der Bildung der Sulfate, Nitrate und Chlorverbindungen von Kalium, Natrium und Ammonium aus der specifischen Wärme der entsprechenden Lösungen berechnet. Da die Aenderungen theilweise ziemlich bedeutend sind und für verschiedene Salze in entgegengesetzter Richtung stattfinden, schien es mir angemessen, diesen Einfluss der Temperatur durch direkte Neutralisationsversuche bei verschiedenen Temperaturen zu controliren, zumal da diese direkten Bestimmungen den Einfluss der Temperatur weit schärfer festzustellen vermögen, und ich werde nun die Resultate dieser Untersuchung mittheilen.

2. Nach meinen oben citirten Untersuchungen über die specifische Wärme müssten die Kali- und Natronsalze einerseits und die Ammoniaksalze andererseits ein verschiedenes Verhalten zeigen; die Neutralisationswärme müsste bei höherer Temperatur für die erstgenannten sich geringer, als bei niedriger Temperatur zeigen; dagegen

sollte bei den Ammoniaksalzen entweder keine Aenderung eintreten oder, wie für das Ammoniumsulfat, eine mit der steigenden Temperatur grössere Neutralisationswärme sich herausstellen. Ich wählte deshalb die Bildung dieser Salze zur Prüfung der Theorie.

Es wurden vier äquivalente Lösungen von Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Natron und Ammoniak, deren Zusammensetzung genau den Formeln



entsprach, dargestellt und dann durch Mischung von äquivalenten Mengen dieser Lösungen die Neutralisationswärme bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. In der einen Versuchsreihe hatten die Lösungen eine Temperatur von 9–10°, in der andern war die Temperatur etwa 25°. Die Versuche wurden genau mit denselben Quantitäten und mit demselben Apparate durchgeführt, so dass die hervortretenden Differenzen allein aus der verschiedenen Temperatur entspringen konnten. Es wurden in jedem Versuche $\frac{1}{2}$ Molekül Schwefelsäure und $\frac{1}{2}$ Molekül der anderen Körper verwendet; die Mischung enthielt demnach etwa 900 Gramm Wasser.

Es bezeichnet in der folgenden tabellarischen Zusammenstellung der Beobachtungen:

t_1 und t_2 die Temperatur der zu mischenden Flüssigkeiten,

$\frac{t_1 + t_2}{2}$. die mittlere Temperatur derselben,

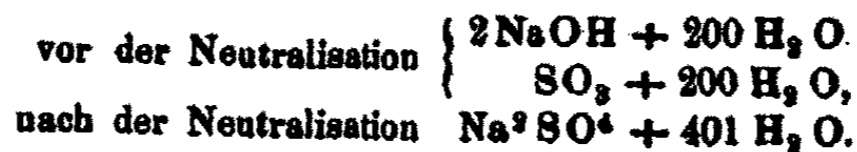
t_n . . die Temperatur nach der Neutralisation,

δ . . die dadurch hervortretende Temperaturerhöhung.

a. Die Neutralisationswärme des Natriumsulfats.

	(2 $\overline{\text{Na}}\text{H}_2^{100}$, 80 $^{\circ}$. H $_2^{\infty}$)			
t_1	9 $^{\circ}$.195	9 $^{\circ}$.275	24 $^{\circ}$.470	24 $^{\circ}$.460
t_2	9 $^{\circ}$.055	9 $^{\circ}$.115	24 $^{\circ}$.455	24 $^{\circ}$.285
$\frac{t_1 + t_2}{2}$	9 $^{\circ}$.125	9 $^{\circ}$.195	24 $^{\circ}$.462	24 $^{\circ}$.372
t_n	13 $^{\circ}$.545	13 $^{\circ}$.620	28 $^{\circ}$.825	28 $^{\circ}$.740
δ	4 $^{\circ}$.420	4 $^{\circ}$.425	4 $^{\circ}$.363	4 $^{\circ}$.368
	4 $^{\circ}$.422		4 $^{\circ}$.365	

Ein Blick auf diese Zahlen zeigt gleich, dass die Neutralisationswärme hier bei höherer Temperatur geringer wird. Der absolute Werth lässt sich folgenderweise berechnen: Die Zusammensetzung der Flüssigkeiten ist



Es ist demnach die letztgenannte Flüssigkeit, welche durch die Neutralisationswärme um δ° erwärmt wird. Nennen wir das Gewicht der entstandenen Lösung C , ihre spezifische Wärme γ , dann ist $C \cdot \gamma$ das calorimetrische Aequivalent der Lösung, d. h. dasjenige Gewicht Wasser, welches zu seiner Erwärmung dieselbe Wärmemenge erfordert, wie die Lösung. Die Erwärmung der Lösung um δ° entspricht demnach einer Wärmemenge von $C \cdot \gamma \cdot \delta$ Wärmeeinheiten. Das Gefäß, welches die Lösung enthält, wird aber auch erwärmt; sein calorimetrisches Aequivalent beträgt 8 Gramm, und da in jedem Versuch $\frac{1}{2}$ Molekül Natriumsulfat gebildet wird, wird die zur Erwärmung des Calorimeters verwendete Wärme $8 \cdot 8 \cdot \delta^\circ$ betragen.

Die ganze Wärmeentwicklung ist demnach:

$$R = (C \cdot \gamma + 64) \delta^\circ.$$

Das calorimetrische Aequivalent einer Lösung ist nach meinen oben besprochenen Versuchen gewöhnlich geringer, als das Gewicht des in der Lösung enthaltenen Wassers, für die Lösung $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 401\text{H}_2\text{O}$ beträgt es $7218 - 32 = 7186$. Die Neutralisationswärme ist demnach $(7186 + 64) \delta^\circ$, oder

$$\begin{array}{l} \text{bei der Temperatur } 9^\circ.16 \quad R = 32059^\circ, \\ \text{ - - - - - } 24^\circ.42 \quad R = 31646^\circ. \end{array}$$

Wenn die Temperatur um $15^\circ.26$ steigt, nimmt demnach die Neutralisationswärme des Natriumsulfats um 413° ab, es ist demnach die Aenderung für jeden Grad

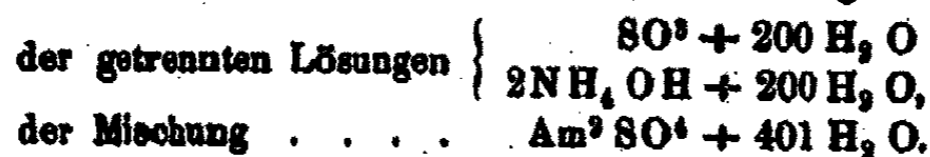
$$-\frac{413^\circ}{15.26} = -27^\circ.1 = \varphi$$

b. Die Neutralisationswärme des Ammoniumsulfats.

	(2Am H ₂ ¹⁰⁰ , 80 ⁰ H ₂ ¹⁰⁰)			
t _a	9 ⁰ .695	9 ⁰ .740	25.075	24.945
t _b	9 ⁰ .655	9 ⁰ .720	25.735	25.300
$\frac{t_a + t_b}{2}$	9 ⁰ .675	9 ⁰ .730	25.405	25.122
t _c	18 ⁰ .590	18 ⁰ .655	29.470	29.195
δ	8 ⁰ .915	8 ⁰ .925	4.065	4.073
	8 ⁰ .920		4 ⁰ .069.	

Das Ammoniumsulfat zeigt demnach ein entgegengesetztes Verhalten wie das Natriumsulfat, denn es steigt hier die Neutralisationswärme mit der Temperatur.

Die absolute GröÙe der Wärmeentwicklung wird in derselben Weise wie oben berechnet. Es ist die Zusammensetzung



Das calorimetrische Äquivalent dieser Lösung ist $18.401 - 22 = 7196 = C. \gamma$.

Es ist demnach die totale Wärmeentwicklung
 $R = (C. \gamma + 64) \delta = 7260. \delta$.

Die Neutralisationswärme des Ammoniumsulfats ist demnach

$$\begin{array}{l} \text{bei } 9^{\circ}.70 \quad R = 28459^{\circ} \\ - 25^{\circ}.26 \quad R_1 = 29541; \end{array}$$

für einen Temperaturunterschied von $15^{\circ}.56$ steigt demnach die Neutralisationswärme des Ammoniumsulfats um 1082° , d. h. für jeden Grad

$$\varphi = \frac{1082}{15.56} = 69^{\circ}.$$

c. Die Neutralisationswärme des Chlornatriums.

	$(\text{NaH}_2^{100}, \text{HClH}_2^{100})$			
t_1	10 ^o .285	10 ^o .155	24 ^o .695	24 ^o .675
t_2	10 ^o .085	10 ^o .075	24 ^o .515	24 ^o .520
$\frac{t_1 + t_2}{2}$	10 ^o .160	10 ^o .115	24 ^o .605	24 ^o .597
t_3	14 ^o .094	14 ^o .035	28 ^o .360	28 ^o .355
δ	3 ^o .934	3 ^o .920	3 ^o .755	3 ^o .758
	3 ^o .927		3 ^o .756	

Es wird demnach auch hier, wie bei dem Natriumsulfat, die Neutralisationswärme geringer bei steigender Temperatur.

Die resultierende Flüssigkeit hat die Zusammensetzung



und deren calorimetrisches Äquivalent ist $201.18 - 22 = 3596$; für das Calorimeter ist 4×8 Gramm zu berechnen, weil in jedem Versuche $\frac{1}{2}$ Molekül NaCl gebildet wird. Es ist demnach die Neutralisationswärme

$$\begin{array}{l} R = (3596 + 32) \delta \\ \text{bei } 10^{\circ}.14 \quad R = 14247^{\circ} \\ - 24^{\circ}.60 \quad R_1 = 13627. \end{array}$$

Die Aenderung der Neutralisationswärme für jeden Grad beträgt demnach

$$\varphi = - \frac{620}{14.46} = - 43^{\circ}.$$

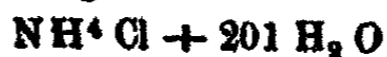
d. Die Neutralisationswärme des Chlorammoniums.

	(AmH ₂ ¹⁰⁰ , HClH ₂ ¹⁰⁰)			
t ₁	9 ^o .925	9 ^o .830	24 ^o .995	24 ^o .790
t ₂	9 ^o .285	9 ^o .385	24 ^o .970	24 ^o .900
$\frac{t_1 + t_2}{2}$	9 ^o .605	9 ^o .607	24 ^o .982	24 ^o .845
t ₃	13 ^o .055	13 ^o .050	28 ^o .435	28 ^o .308
δ	3 ^o .450	3 ^o .443	3 ^o .453	3 ^o .463
	3 ^o .447		3 ^o .458	

Die absolute Neutralisationswärme wird wie oben,

$$R = (C \cdot \gamma + 4.8) \delta.$$

Da die gebildete Flüssigkeit die Zusammensetzung



hat, und das calorimetrische Aequivalent dieser Lösung nach meiner citirten Abhandlung 3606 beträgt, erhalten wir als Neutralisationswärme des Chlorammoniums

$$\text{bei } 9^{\circ}.60 \quad R = 12540$$

$$- 24^{\circ}.91 \quad R_1 = 12580,$$

oder eine Aenderung der Neutralisationswärme für jeden Grad

$$\varphi = \frac{40}{15.31} = 2^{\circ}.6.$$

Aus den besprochenen Versuchen resultirt demnach folgende Aenderung der Neutralisationswärme für jeden Grad, um welchen die Temperatur der reagirenden Flüssigkeiten steigt, indem

$$\varphi = \frac{d.R}{d.t},$$

für Na²SO⁴ + 401 H₂O ist $\varphi = - 27^{\circ}$

- Am²SO⁴ + 401 H₂O - $\varphi = + 69$

- NaCl + 201 H₂O - $\varphi = - 43$

- AmCl + 201 H₂O - $\varphi = + 2.6.$

Es ist demnach sowohl bezüglich der Größe, als der Art der Aenderung ein bedeutender Unterschied; wir werden gleich sehen, dass die Verschiedenheit in genauer Uebereinstimmung mit der specifischen Wärme der angewandten und resultirenden Lösungen steht. Entwickeln wir aber erst den exacten Ausdruck für die Aenderung der Neutralisationswärme mit der Temperatur.

4. Nennen wir das Gewicht der beiden Flüssigkeiten, die auf einander reagiren, A und B und die specifische Wärme dieser beiden

und der nach der Mischung resultirenden Lösung α, β, γ , dann ist das calorimetrische Aequivalent der drei Lösungen

$$\begin{aligned} A \cdot \alpha &= q_1 \\ B \cdot \beta &= q_2 \\ (A + B) \gamma &= q_3 \end{aligned}$$

Erinnern wir ferner, dass, wenn das calorimetrische Aequivalent einer Flüssigkeit q ist, dann die Wärmemenge, welche nöthig ist, um die Temperatur dieser Flüssigkeit von t auf T zu erhöhen, durch die Formel

$$\int_t^T q dt$$

bestimmt ist. Reagiren nun die beiden Lösungen bei der Temperatur t , dann behält die Mischung nach Abgabe der Neutralisationswärme R die Temperatur t . Um die gebildete Lösung auf die Temperatur T zu erhöhen, ist eine Wärmezufuhr nöthig, bestimmt durch die Formel

$$\int_t^T q_3 dt$$

Wenn aber die ursprünglichen Flüssigkeiten erst von t auf T erwärmt werden und dann bei dieser Temperatur auf einander reagiren, dann ist die Wärmezufuhr

$$\int_t^T (q_1 + q_2) dt$$

und die Neutralisationswärme $R_{T..}$, nach deren Entwicklung die Temperatur unverändert T wird.

Da die Körper bei Anfang und Ende der beiden Reactionen dieselben sind, so erhält man

$$-R_1 + \int_t^T q_3 dt = \int_t^T (q_1 + q_2) dt - R_T$$

oder

$$R_T - R_1 = \int_t^T (q_1 + q_2 - q_3) dt$$

Diese sichere, oft für ähnliche Fälle entwickelte Formel der Wärmetheorie giebt die Differenz der Neutralisationswärme als abhängig von den calorimetrischen Aequivalenten, also auch von der specifischen Wärme der drei Lösungen, und wenn diese bekannt sind, lässt sich die Aenderung der Wärmeentwicklung berechnen.

Die specifische Wärme ändert sich freilich mit der Temperatur, und es wäre demnach zu einer genauen Berechnung nothwendig, diese Aenderung der specifischen Wärme zu kennen; aber für diesen Zweck, wo es sich nur um kleinere Grössen handelt, kann man ohne merk-

lichen Fehler die spezifische Wärme und demnach auch das calorimetrische Aequivalent als unabhängig von der Temperatur betrachten.

Die Formel wird dadurch bedeutend vereinfacht, nämlich

$$R_{\bar{x}} - R_x = (T - t) (q_a + q_b - q_c),$$

und wir erhalten demnach die Variation für jeden Grad durch die Formel

$$\varphi = \frac{R_x - R_c}{T - t} = q_a + q_b - q_c.$$

bestimmt. Wir wollen nun die Werthe von φ nach dieser Formel berechnen, indem wir für q die von mir in meiner Abhandlung über die spezifische Wärme der Lösungen gefundenen Werthe benutzen. Wir erhalten alsdann für das Natriumsulfat:

$$\begin{array}{rcl} A = 2\text{NaOH} + 200 \text{H}_2\text{O} & . . . & q_a = 3562 \\ B = \text{SO}^2 + 200 \text{H}_2\text{O} & . . . & q_b = 3595 \\ & & \underline{q_a + q_b = 7157} \\ A + B = \text{Na}^2\text{SO} + 401 \text{H}_2\text{O} & . . . & q_c = 7186 \\ & & \underline{\varphi = -29.} \end{array}$$

Die Grösse q_c ist hier durch Interpolation bestimmt, weil sie nicht direkt bestimmt worden ist. Für die doppelte Concentration aller drei Lösungen resultirt $\varphi = -25$, wie ich es l. c. S. 376 dargelegt habe.

Für das Ammoniumsulfat sind die Werthe:

$$\begin{array}{rcl} A = 2\text{NH}^4.\text{OH} + 200 \text{H}_2\text{O} & . . . & q_a = 3666 \\ B = \text{SO}^2 + 200 \text{H}_2\text{O} & . . . & q_b = 3595 \\ & & \underline{q_a + q_b = 7261} \\ A + B = \text{Am}^2\text{SO}^4 + 401 \text{H}_2\text{O} & . . . & q_c = 7196 \\ & & \underline{\varphi = q_a + q_b - q_c = +65.} \end{array}$$

Bei der doppelten Concentration der drei Lösungen wird die Grösse $\varphi = 68$, wie ich es l. c. gezeigt habe.

Für das Chlornatrium sind die Werthe die folgenden, wie ich schon l. c. mitgetheilt habe.

$$\begin{array}{rcl} A = \text{NaOH} + 100 \text{H}_2\text{O} & . . . & q_a = 1781 \\ B = \text{HCl} + 100 \text{H}_2\text{O} & . . . & q_b = 1770 \\ & & \underline{q_a + q_b = 3551} \\ A + B = \text{NaCl} + 201 \text{H}_2\text{O} & . . . & q_c = 3596 \\ & & \underline{\varphi = -45.} \end{array}$$

Schliesslich haben wir für Ammoniumchlorid:

$$\begin{array}{rcl} A = \text{AmOH} + 100 \text{H}_2\text{O} & . . . & q_a = 1833 \\ B = \text{HCl} + 100 \text{H}_2\text{O} & . . . & q_b = 1770 \\ & & \underline{q_a + q_b = 3603} \\ A + B = \text{AmCl} + 201 \text{H}_2\text{O} & . . . & q_c = 3606 \\ & & \underline{\varphi = -3.} \end{array}$$

5. Vergleichen wir nun die Aenderung der Neutralisationswärme, wie sie hier aus der spezifischen Wärme der Lösungen abgeleitet ist, mit den oben mitgetheilten Resultaten der direkten Neutralisationsversuche. Wenn R_t und R_T die Neutralisationswärme für die Temperaturen t und T bezeichnen, dann ist die Aenderung der Wärmetönung für jeden Grad, wie oben besprochen,

$$\varphi = \frac{R_T - R_t}{T - t},$$

und es wird

	φ bestimmt durch Neutralisation.	φ bestimmt aus der spezifischen Wärme.
$\text{Na}^2\text{SO}^4 + 401 \text{H}_2\text{O}$	- 27°	- 29°
$\text{Am}^2\text{SO}^4 + 401 \text{H}_2\text{O}$	+ 69	+ 65
$\text{Na Cl} + 201 \text{H}_2\text{O}$	- 43	- 45
$\text{Am Cl} + 201 \text{H}_2\text{O}$	+ 2.6	- 3

Die Uebereinstimmung in den Resultaten dieser beiden Versuchsreihen ist so gross, wie man es für derartige Bestimmungen erwarten darf. Es zeigt sich,

- 1) dass die Neutralisationswärme des Natriumsulfats und des Chlornatriums kleiner wird bei höherer Temperatur;
- 2) dass dagegen die Neutralisationswärme des Ammoniumsulfats grösser wird bei höherer Temperatur;
- 3) dass die Neutralisationswärme des Chlorammoniums fast unabhängig von der Temperatur ist, und
- 4) dass die Aenderung der Neutralisationswärme mit der Temperatur nur von der Differenz zwischen dem calorimetrischen Aequivalent der ursprünglichen Lösungen und der durch die Neutralisation entstandenen Lösung, d. h. von $q_t + q_s - q$ abhängig ist.

Nimmt man an, dass die Aenderung der Neutralisationswärme mit der Aenderung der Temperatur proportional sei, was zwischen nicht sehr weit von einander liegenden Temperaturen wohl ohne namhaften Fehler der Fall sein mag, dann kann man die Neutralisationswärme dieser vier Salze aus der Neutralisationswärme bei 0° durch die Formel

$$R_t = R_0 + \varphi t$$

ableiten. In der folgenden Tafel sind die Resultate zusammengestellt, indem die Neutralisationswärme und die Aenderung (φ) für gleiche Aequivalente berechnet ist, d. h. für Na^2SO^4 und Na^2Cl^2 .

Zusammensetzung der resultirenden Lösung.	Neutralisationswärme bei der Temperatur t.
$\text{Na}^2 \text{SO}^4 + 401 \text{H}_2 \text{O}$	32306° - 27° . t
$\text{Am}^2 \text{SO}^4 + 401 \text{H}_2 \text{O}$	27790 + 69 . t
$\text{Na}^2 \text{Cl}^2 + 402 \text{H}_2 \text{O}$	29366 - 86 . t
$\text{Am}^2 \text{Cl}^2 + 402 \text{H}_2 \text{O}$	25030 + 5 . t

6. In den *compt. rend.* 77, 104 hat Hr. Favre einige Versuche publicirt, aus welchen hervorgeht, dass die Wärmetönung bei der Doppel-Zersetzung des Chlorbariums mit Sulfaten auf nassem Wege bei niederer Temperatur grösser ist, als bei höherer. Die Ursache dieses Phänomens ist eben die oben besprochene. Nennen wir die calorimetrischen Aequivalente der ursprünglichen Lösung q_1 und q_2 , diejenigen der resultirenden und des gebildeten Bariumsulfats q_3 und q_4 , dann ist die Aenderung der Wärmetönung mit der Temperatur, wie oben besprochen, approximativ

$$\varphi = \frac{R_T - R_t}{T - t} = q_3 + q_4 - q_1 - q_2.$$

Hr. Favre findet für die Versuche mit Natrium- und Ammoniumsulfat eine Differenz von -729 und -553° für etwa 11° Temperaturunterschied oder für jeden Grad

$$\varphi = -66^\circ \text{ und } \varphi_1 = -50^\circ.$$

Berechnet man aus meinen Untersuchungen über die spezifische Wärme der Lösungen diese Werthe, dann resultirt, indem man für die spezifische Wärme des Bariumsulfats die von Hrn. Regnault für Schwerspath bestimmte beizut,

$$\varphi = -60^\circ \text{ und } \varphi_1 = -74^\circ.$$

Wenn auch keine vollständige Uebereinstimmung stattfindet, ist doch hinlänglich deutlich, dass diese Aenderung ihre Erklärung in der oben besprochenen Entwicklung findet.

7. Die Wärmetönung bei der Lösung eines Körpers in Wasser muss demselben Einfluss der Temperatur unterworfen sein. Bezeichnen wir die Wärmetönung bei der Lösung mit L , das calorimetrische Aequivalent eines Moleküls des Körpers mit q und die Anzahl Moleküle Wasser, die für jedes Molekül des fraglichen Körpers zugegen sind, mit n , dann ist die Aenderung der Wärmetönung approximativ:

$$\varphi = \frac{L_T - L_t}{T - t} = 18n + q - q_1,$$

indem q , wie vorher, das calorimetrische Aequivalent der Lösung bezeichnet. Es kann demnach die Wärmetönung bei höherer

Temperatur grösser oder geringer als bei niederer sein, je nachdem $(18n + q)$ grösser oder kleiner als q , ist. Betrachten wir die verschiedenen Fälle etwas näher.

Die wasserfreien Salze lösen sich in Wasser entweder unter Wärmeentwicklung oder Wärmeabsorption. Es ist mir aber nicht bekannt, dass für irgend eine der bis jetzt untersuchten Salze das calorimetrische Aequivalent der Lösung grösser ist, als die Summe derjenigen des Wassers und des gelösten wasserfreien Salzes. Es ist für die wasserfreien Salze demnach φ positiv, oder in Worten:

Die Wärmetönung bei der Lösung wasserfreier Salze wächst mit der Temperatur. Wenn das Salz sich unter Wärmeabsorption in Wasser löst, wird demnach die Absorption geringer bei höherer Temperatur; ist dagegen die Lösung von einer Wärmeentwicklung begleitet, dann wird diese grösser bei höherer Temperatur.

Die vor Kurzem von Hrn. Winkelmann (Pogg. Ann. 149, S. 1.) publicirten Versuche bestätigen den ersten Fall; es sind Versuche mit wasserfreien Salzen, die sich unter Wärmeabsorption lösten.

Die wasserhaltigen Salze lösen sich ebenfalls in Wasser bald unter Absorption, bald unter Entwicklung von Wärme. Das calorimetrische Aequivalent der gebildeten Lösung kann aber bald kleiner, bald grösser als die Summe derjenigen der Componenten sein. Die Ursache ist diejenige, dass dem Wasser im krystallisirten Salze eine geringere spezifische Wärme entspricht, als wenn es als flüssiger Körper in die Lösung übergegangen ist.

Nehmen wir einen concreten Fall. Es wird einerseits wasserfreies Magnesiumsulfat in 100 Mol. Wasser gelöst, andererseits krystallisirtes Salz mit 7 Mol. Wasser in 93 Mol. Wasser gelöst, und es resultirt demnach in beiden Fällen dieselbe Lösung; es wird dann

$$\text{für das wasserfreie Salz } \varphi = 18.100 + q - q.$$

$$\text{- - wasserhaltige Salz } \varphi_1 = 18.93 + q_1 - q_1.$$

Nun ist nach Hrn. Pape's Untersuchungen (Pogg. Ann. 120, S. 381) das calorimetrische Aequivalent (das Produkt der specifischen Wärme mit dem Molekulargewicht) für MgSO_4 oder $q = 27$, dasjenige des $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ oder $q_1 = 100$ und nach meinen citirten Untersuchungen das calorimetrische Aequivalent der Lösung $\text{MgSO}_4 + 100\text{H}_2\text{O}$ oder $q_2 = 1761$, woraus dann resultirt

$$\varphi = 1800 + 27 - 1761 = 66$$

$$\varphi_1 = 1674 + 100 - 1761 = 13.$$

Es nimmt demnach φ mit dem Wassergehalte des Salzes ab; aber in diesem Falle bleibt der Werth noch immer positiv. Da nun das erste Salz sich mit Wärmeentwicklung löst, wird diese bei höherer Temperatur um 66° für jeden Grad steigen; da ferner das

letztenannte Salz sich unter Wärmeabsorption löst, wird die Absorption bei höherer Temperatur um 13° pro Grad kleiner.

Der Werth von φ und φ_1 ändert sich aber auch mit der Concentration der Lösung. Wenn anstatt 100 Mol. Wasser nur 50 oder 20 Mol. benutzt werden, wird $q_1 = 874$ und 857 , und es resultirt dann

	100 H ₂ O	50 H ₂ O	20 H ₂ O
$\varphi =$	66	53	30
$\varphi_1 =$	13	0	-23

Die bei der Lösung des wasserhaltigen Salzes eintretende Wärmeabsorption wird demnach bei steigender Temperatur geringer, unverändert oder grösser, je nachdem 100, 50 oder 20 Mol. Wasser zugegen sind. Da nun sehr wenige wasserhaltige Salze und deren Lösungen bezüglich ihrer specifischen Wärme untersucht sind, ist es schwierig, mehrere Beispiele aufzustellen, in welchen φ negativ wird.

In der That hat aber Hr. Favre l. c. die Wärmetönung bei der Lösung von $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ bei 8°.70 gleich -9715° und bei 19°.85 gleich -9984° gefunden; es ist demnach

$$\varphi = \frac{L_T - L_t}{T - t} = - \frac{9984 - 9715}{19.85 - 8.70} = -15,$$

und wahrscheinlich wird dieses auch der Fall sein für andere Salze mit einem grossen Wassergehalt. Jedenfalls darf es zweifellos sein, dass:

wenn ein Salz mit verschiedenem Wassergehalt gelöst wird, die Aenderung der Wärmetönung beim Lösen des Salzes im Wasser bei steigender Temperatur desto geringer wird, je grösser der Wassergehalt des Salzes ist, so dass die Aenderung gar negativ werden kann.

8. Wenn andere feste Körper, Flüssigkeiten oder Gase in Wasser gelöst werden, ist die Wärmetönung in derselben Weise von der Temperatur abhängig; aber die Art der Aenderung bei steigender Temperatur ist bald positiv, bald negativ, je nachdem

$$q_1 + q_2 > \text{oder} < q_3.$$

Der erste Fall gilt z. B. für das Schwefelsäurehydrat SO_4H_2 , dessen Molekularwärme, welche mit dem calorimetrischen Äquivalente identisch ist, 33 beträgt. Es wird

$$\text{für } (\text{SO}_4\text{H}_2, n\text{H}_2\text{O}) \quad q_1 + q_2 - q_3 = \varphi.$$

$$\text{wenn } n = 1 \quad 18 + 33 - 51 = 0$$

$$n = 5 \quad 90 + 33 - 108 = 15$$

$$n = 50 \quad 900 + 33 - 914 = 19 \text{ u. s. w.}$$

oder in Worten: die Wärmeentwicklung beim Mischen von Schwefelsäurehydrat und Wasser steigt mit der Temperatur, und um so stärker, je grösser die Wassermenge ist.

Einen entgegengesetzten Fall zeigt die Weinsäure, ihre Molekularwärme ist nach Hrn. Kopp 48; das calorimetrische Aequivalent ihrer Lösungen ist in meiner citirten Abhandlung gegeben; es ist

$$\begin{aligned} \text{für } (C^4H^6O^6, nH^2O) \quad q_1 + q_2 - q_3 &= \varphi, \\ \text{wenn } n &= 10 \quad 180 + 43 - 246 = -23 \\ n &= 50 \quad 900 + 43 - 957 = -14. \end{aligned}$$

Hier ist demnach die Aenderung der Wärmetönung negativ. Da nach Hrn. Berthelot (compt. rend. 77, S. 26) die Weinsäure sich mit Wärmeabsorption (-3450°) in Wasser löst, muss die Wärmeabsorption bei der Lösung der Weinsäure in Wasser mit der Temperatur wachsen.

Als Beispiele, in welchen gasförmige Körper reagiren, werde ich ebenfalls zwei mittheilen, nämlich die Absorption der Chlorwasserstoffsäure und des Ammoniakgases durch Wasser. Da die Molekularwärme für ClH nach Hrn. Regnault 6.7 und für NH^3 8.6 beträgt, erhalten wir mit Benutzung meiner Bestimmungen der specifischen Wärme dieser Lösungen

$$\begin{aligned} \text{für } (HCl, nH_2O) \quad q_1 + q_2 - q_3 &= \varphi \\ \text{wenn } n &= 10 \quad 180 + 7 - 162 = 25 \\ n &= 50 \quad 900 + 7 - 873 = 34 \\ n &= 100 \quad 1800 + 7 - 1770 = 37, \end{aligned}$$

d. h. die Wärmeentwicklung bei der Absorption von Chlorwasserstoff durch Wasser steigt mit der Temperatur, weil φ hier positiv ist. Im Gegentheil haben wir

$$\begin{aligned} \text{für } (NH^3, nH^2O) \quad q_1 + q_2 - q_3 &= \varphi, \\ \text{wenn } n &= 30 \quad 540 + 9 - 555 = -6 \\ n &= 100 \quad 1800 + 9 - 1815 = -6, \end{aligned}$$

da hier φ negativ ist, muss die Wärmeentwicklung bei der Absorption des Ammoniaks durch Wasser bei steigender Temperatur geringer werden.

9. Schliesslich noch ein paar Worte bezüglich der Mischungen von Alkohol und Wasser, deren specifische Wärme und übrige physikalische Eigenschaften von Hrn. Dupré und Page (Pogg. Ann. Ergb. V. 221) untersucht sind. Die Angaben dieser Verfasser beziehen sich alle auf die Gewichtseinheit von Mischungen bestimmten Procentgehalts. Für unseren Zweck müssen demnach alle diese Angaben auf 1 Mol. Alkohol berechnet werden. In der folgenden Tafel bezeichnet p den Procentgehalt einer Mischung, $P = \frac{46.100}{p}$ das Gewicht der Mischung, welches einer Mol. Alkohol (C_2H_6O) entspricht,

s die spezifische Wärme, q , das calorimetrische Aequivalent der Mischung, d. h. $s \cdot P$, ferner

$$\varphi = q_1 + q_2 - q_3 = P - 46 + 27.8 - sP,$$

indem 46 das Molekulargewicht des Alkohols, und 27.8 = q_3 die Molekularwärme desselben ist.

p	P	s	q_3	φ
100	46.00	0.6043	27.80°	0.0°
90	51.11	0.6576	33.61	— 0.7
80	57.50	0.7169	41.92	— 1.9
60	76.67	0.8483	64.65	— 6.2
40	115.00	0.9680	113.3	— 14.5
30	153.33	1.0260	157.3	— 22.5
20	230.00	1.0436	240.0	— 28.2
10	460.00	1.0358	476.4	— 34.6

Ebenso wie oben ist φ der Ausdruck für die Aenderung, welche die Wärmeentwicklung beim Mischen von Alkohol und Wasser erleidet, wenn die Temperatur des Versuches um einen Grad erhöht wird. Wenn z. B. 1 Mol. Alkohol (46 Grm.) mit so viel Wasser gemischt wird, dass das Gewicht der Mischung 460 Grm. beträgt, wodurch ein 10procentiger Alkohol entsteht, dann wird die Wärmeentwicklung um 34.6° geringer für jeden Grad, um welchen die Flüssigkeiten vor dem Mischen erwärmt worden.

Die Wärmeentwicklung bei etwa 17° ist von Hrn. Dupré und Pape bestimmt für 5 Grm. der entstandenen Mischung; berechnen wir sie für das Molekül des Alkohols, so erhalten wir die Werthe der nächsten Tafel. Es ist p der Procentgehalt der Mischung, a die Wassermenge, welche einem Mol. Alkohol hinzugesetzt werden muss, um den Procentgehalt p zu geben, R die entsprechende Wärmeentwicklung.

Wärmeentwicklung beim Mischen von 1 Molekül Alkohol (46 Grm.) mit a Grm. Wasser.

p	a	R	$\frac{R}{a}$
90	5.11	78.7	15.4
80	11.50	143.5	12.4
60	30.67	418.0	13.6
40	69.00	1032	15.0
30	107.00	1471	13.7
20	184.00	2022	11.0
10	414.00	2455	6.0

Die Herren Verfasser machen auf eine eigenthümliche Relation aufmerksam zwischen der Wärme-Entwicklung (r) für 5 Gramm Mischung, der gefundenen spec. Wärme (s) und der berechneten mittleren spec. Wärme (s_1), indem approximativ

$$s = s_1 + \frac{r}{341.1}$$

Berechnen wir diese Relation für das 1 Mol. Alkohol enthaltende Gewicht der Mischungen, indem

$$s_1 = \frac{a + 27.80}{a + 46} = \frac{q_a + q_b}{a + 46}$$

$$R = \frac{a + 46}{5} \cdot r,$$

dann resultirt die Relation

$$s = \frac{q_a + q_b}{a + 46} + \frac{5R}{(a + 46) \cdot 341.1}$$

$$s(a + 46) = q_a + q_b + \frac{R}{68.2}$$

oder

$$q_a + q_b - q_s = \varphi = -\frac{R}{68.2}$$

d. h. die Aenderung in der Wärmeentwicklung mit der Temperatur beim Mischen von Alkohol und Wasser ist proportional mit der beobachteten Wärmeentwicklung. Da nun die Aenderung negativ ist, müsste die Wärmetönung beim Mischen von Alkohol und Wasser bei einer die Temperatur der besprochenen Versuche um $68^{\circ}.2$ übersteigenden Temperatur Null werden.

Die Zahl 68.2 drückt aber annähernd die Differenz zwischen dem Siedepunkte der Alkohol-Mischungen und der Temperatur, bei welcher die Wärmeentwicklung der respectiven Mischungen untersucht ist, aus, was zu dem Schluss führt, dass bei dem Siedepunkte der Alkoholmischung sich die Bestandtheile ohne Wärmetönung trennen. Nennen wir den Siedepunkt T , die Temperatur, bei welcher die Wärmeentwicklung bestimmt ist, t , dann sollte die Wärmetönung beim Siedepunkt approximativ

$$R_T = R_s + \varphi (T - t) \dots \dots (1)$$

sein. In der folgenden Tafel ist die Wärmetönung bei dem Siedepunkt nach dieser Formel berechnet. Gleichzeitig enthält die Tabelle die Werthe der Wärmetönung, wie sie nach der oben entwickelten Formel

$$R' = -68.2 \varphi \dots \dots (2)$$

ausfällt, verglichen mit den von Hrn. Dupré und Pape direkt bestimmten Werthen.

p	T	t	(T-t)	φ	$\varphi(T-t)$	R_1	R_2	R'	$R_1 - k$
90	78.6°	18.1°	59.9°	- 0.7	- 42	79	+ 37	48	+ 31
80	78.8	17.4	61.4	- 1.9	- 117	143	+ 26	130	+ 13
60	80.5	17.3	63.2	- 6.2	- 392	418	+ 26	422	- 4
40	82.5	17.4	65.1	- 14.5	- 943	1032	+ 89	986	+ 46
30	84.0	17.3	66.7	- 22.2	- 1481	1471	- 10	1514	- 43
20	86.5	16.1	70.4	- 28.2	- 1985	2022	+ 37	1918	- 104
10	91.0	17.3	73.7	- 34.6	- 2550	2455	- 95	2353	- 102

Die Spalte R_2 enthält demnach die nach Formel (1) berechnete Wärmetönung, welche resultiren würde, wenn Alkohol und Wasser beim Siedepunkt der entstehenden Mischung gemischt würden. Die Zahlen sind sehr klein. Bedenkt man, dass die Formel jedenfalls approximativ ist, indem die spezifische Wärme mit der Temperatur wächst, und demnach φ stärker negativ wird, so kann man kaum daran zweifeln, dass die Wärmeentwicklung beim Siedepunkt fast verschwindet. Die Werthe R' sind nach der Formel (2) berechnet, welche sich aus der von HH. Dupré und Pape gegebenen Formel $s = s_1 + \frac{r}{341}$ ableitet. Die letzte Spalte zeigt, dass die Abweichungen von den durch den Versuch gefundenen Zahlen nicht sehr gross, doch grösser als im ersten Falle sind.

Die Resultate der HH. Dupré und Pape bezüglich der Wärmeentwicklung der Alkoholmischungen sind ferner mit Ungenauigkeiten behaftet. Es geht dies deutlich aus den in der nächstvorhergehenden Tafel berechneten Quotienten $\frac{R}{a}$ hervor, d. h. die mittlere Wärmemenge, welche sie für 1 Mol. Alkohol beim Mischen mit a Gramm Wasser gefunden haben. Dieser Quotient muss, wenn die Versuche genau sind, regelmässig sich mit a ändern; dass dieses nicht der Fall ist, zeigt ein Blick auf die Tafel, und die Wirkung der Unregelmässigkeit zeigt sich auch in der letzten Tafel.

Die von Hrn. Schüller (Pogg. Ann. Ergb. V. 139) publicirten specifischen Wärmen der Alkoholmischungen scheinen eine etwas grössere Genauigkeit als die oben besprochenen zu besitzen, indem bei der Anwendung derselben alle Differenzen zwischen Formel und Versuch geringer werden und grössere Regelmässigkeiten zeigen. Ich darf aber die Sache nicht weiter verfolgen, da die Mittheilung schon ziemlich gross geworden ist. Soviel geht aber deutlich aus dem Entwickelten hervor,

dass beim Siedepunkt der Alkoholmischungen oder unweit desselben sich die Bestandtheile der Mischung ohne Wärmetönung trennen, und dass demnach auch

das Mischen von Alkohol und Wasser bei dem Siedepunkt der entstehenden Mischung ohne Wärmetönung geschieht.

Da der Siedepunkt sich mit dem Druck ändert, ist wohl das Zusammenfallen der besprochenen Temperatur mit dem normalen Siedepunkt ein zufälliges. Möglicherweise wird eine fernere Untersuchung zeigen, dass die beiden Flüssigkeiten, bei ihren respektiven Siedepunkten gemischt, eine Temperatur erlangen, welche der Siedepunkt der Mischung ist, aber es fehlen noch zur Entscheidung Versuche über die spezifische Wärme dieser Flüssigkeiten bei höherer Temperatur.

Aus Allem, was ich hier entwickelt habe, resultirt, dass der Einfluss der Temperatur auf die chemischen Wärmetönungen, wenn der Process auf dem nassen Wege stattfindet, ein sehr bedeutender ist, und dass demnach alle Resultate thermochemischer Bestimmungen auf dem nassen Wege nur bei der Temperatur des speciellen Versuches Gültigkeit haben. Es ist demnach sehr wünschenswerth, dass alle Resultate mit den nöthigen Temperaturangaben begleitet werden.

Universitäts-Laboratorium in Kopenhagen, November 1873.

368. Hermann Vogel: Die Laterna magica als Unterrichtshilfsmittel in chemisch-physicalischen Vorlesungen.

(Vorgetragen vom Verf. in der Sitzung vom 10. Novbr.)

Bereits vor zwei Jahren machte ich auf die Anwendung der Laterna magica in Vorlesungen aufmerksam, wie sie in Amerika schon seit längerer Zeit an allen grösseren Unterrichtsanstalten üblich ist. Das Instrument gestattet kleine Figuren, seien es Handzeichnungen oder Holzschnitte oder Photographien nach der Natur von 2 Zoll bis auf 4 oder 5 Fuss zu vergrössern, so dass man mit dessen Hilfe im Stände ist, fast jeden Holzschnitt, wie er sich in chemischen oder physicalischen Lehrbüchern findet, in eine quasi Wandtafel umzuwandeln, die vor einem ganzen Auditorium bequem gezeigt werden kann. Die Einrichtung des Instruments ist höchst einfach, es besteht 1) aus einer Beleuchtungsvorrichtung, die in grossen Apparaten der Art aus elektrischem oder Kalklicht besteht, in kleineren aus Petroleum, 2) aus einer sogenannten Beleuchtungslinse d. h. zwei stark gewölbten Plankonvexlinsen, die ihre gewölbten Seiten einander zukehren, und die nur die Aufgabe haben, das Licht der Lichtquelle auf den zu vergrössernden Gegenstand zu concentri- (denn je heller derselbe beleuchtet

ist, desto weiter lässt sich die Vergrößerung treiben), 3) aus einem vergrößernden Linsensystem; d. i. gewöhnlich ein photographisches Portraitobjectiv. Dieses entwirft von dem kleinen Original, welches unmittelbar hinter die Beleuchtungslinse aufgestellt wird, ein vergrössertes Bild, welches man am besten mit einem Papierschirm auffängt, den man sich leicht $1\frac{1}{2}$ Meter lang und ebenso breit aus Papier ohne Ende herstellen kann. Elektrisches Licht ist in seiner Herstellung zu umständlich. Viel handlicher ist schon Kalklicht, der Sauerstoff lässt sich leicht vorrätzig bereiten und wochenlang in Kautschucklack aufheben. Am einfachsten bleibt Petroleumlicht, und dieses wirkt bei zweckmässiger Einrichtung des Apparates intensiv genug, um für ein Auditorium von 50 bis 70 Zuhörern auszureichen, falls man keine grösseren Bilder als $1\frac{1}{2}$ Meter verlangt. Die bisherigen Petroleumbeleuchtungen der Laterna magica konnten den gedachten Anforderungen nicht genügen. Neuerdings ist aber durch Hrn. Talbot, Karlstrasse 11 hieselbst, eine höchst praktische Laterna mit Petroleumlicht eingeführt worden, die an Leistungsfähigkeit alle bisherigen derartigen Constructionen übertrifft. Das Licht des Apparates ist so intensiv, dass ich sogar ein objectives Spectrum von 8 Zoll Länge in hinreichender Helligkeit damit herstellen konnte. Um den Apparat am Tage benutzen zu können, müssen die Vorhänge herunter gelassen werden. Die für den Apparat nöthigen Figuren richte ich mir entweder dadurch her, dass ich grössere Bilder photographisch auf Glas reproduire, oder dass ich Holzschnitte, die auf Seidenpapier gedruckt sind, ebenso darauf gefertigte Zeichnungen, direct auf Glas befestige. Dieses geschieht mit Hilfe von Spirituslack (photogr. Negativlack). Man giesst diesen auf eine passend zugeschnittene horizontal gehaltene Glastafel, legt den Holzschnitt unter Vermeidung von Luftblasen auf und hält ihn fest, während man den Lack ablaufen lässt. Die so erhaltene Platte wird nach dem Trocknen lauwarm gemacht und noch einmal Lack aufgegossen und unter Drehen der Platte in ihrer Ebene ablaufen gelassen.

Betreffende Abdrücke von Holzschnitten sind vorläufig nur durch die Verlagshandlungen naturwissenschaftlicher Bücher zu beziehen, dürften aber mit allgemeinerer Einführung der Laterna bald Handelsartikel werden. Man kann mit dem Apparat nicht bloss Bilder, sondern auch gewisse interessante physicalisch-chemische Versuche zeigen, z. B. das Steigen des Thermometers in einer erstarrenden Lösung von unterschwefligsaurem Natron, das Sinken desselben in einem Gemisch von Rhodonsalz und Wasser. Um directe Erhitzung von der Lampe zu vermeiden, kann auch eine Wasserzelle eingeschaltet werden.

Die in der Sitzung der deutschen chem. Gesellsch. vom 9. November mit Hilfe der Talbot'schen Laterna gezeigten Figuren bestanden theils aus Photographien nach Bunsen'schen Tafeln (Inten-

sitätscurven für chemisches Licht), theils aus Holzschnitten aus Roscoe's Spectralanalyse, die ich der Verlagsbuchhandlung von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig verdanke, theils aus sogenannten Reliefdrukken auf Glas, die mit Hülfe des von Woodbury erfundenen photographischen Druckverfahrens hergestellt sind, theils aus photogr. Originalaufnahmen des Spectrums.

Berlin, im November 1873.

369. E. Luek: Methode der Anthracenbestimmung¹⁾.

(Mittheilung aus dem analytischen Laboratorium der HH. Meister, Lucius und Brünig in Höchst a./M.)

(Eingegangen am 19. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Um in den käuflichen Rohanthracenen, im Theer, Pech oder sonstigen Produkten der trockenen Destillation von Steinkohlen den Anthracengehalt mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen, habe ich eine Reihe von Versuchen in dem analytischen Laboratorium des Etablissements der HH. Meister, Lucius und Brünig ausgeführt.

Das Endresultat derselben besteht darin, dass ich die Bestimmung des Anthracens in der Form von Anthrachinon als die beste, richtigste und bequemste fand.

Die Grundlage meiner Arbeit bildeten Versuche, um zu entscheiden, ob man bei richtigem Arbeiten aus einer gegebenen Menge reinen Anthracens durch Oxydation mit Chromsäure die theoretisch verlangte Menge Anthrachinon erhalte, — ob dieses letztere durch längere Behandlung mit Chromsäure nicht höher oxydirt werde, — und endlich, wie sich die Körper, welche naturgemäss das Anthracen begleiten oder zufällig oder absichtlich demselben beigemengt sein können, bei der Oxydation durch Chromsäure verhalten.

Als Resultat ergab sich:

- 1) Reines Anthracen liefert genau die theoretische Menge Anthrachinon, wenn es in Eisessig gelöst, kochend mit der 3—4fachen Menge Chromsäure behandelt wird. Ich erhielt für 100: 99,42 pCt.
- 2) Reines Anthrachinon in essigsaurer Lösung mit der 3—4fachen Menge Chromsäure 2 Stunden lang schwach gekocht, lieferte nach dem Verdünnen mit Wasser die ursprüngliche Menge Anthrachinon. Genommen 0.447 Grm., wiedererhalten 0.446 Grm.
- 3) Die das Anthracen begleitenden oder dasselbe verunreinigenden Verbindungen werden bei hinreichend lange fortgesetzter

¹⁾ Vergl. d. Ber. über die „*british association*“ in diesem Heft, S. 1864.

Oxydation durch Chromsäure schliesslich alle in Säuren oder überhaupt in solche Körper übergeführt, welche in alkalischen Flüssigkeiten löslich sind und hierdurch sich von Anthrachinon trennen lassen. Es gilt dieses ebenso für Phenanthren und Chrysen u. s. w., wie für Paraffine und sog. Braudharze u. s. w.

Auf Grund dieser Ermittlungen habe ich zur Anthracenbestimmung nachstehendes Verfahren entworfen und in dem Laboratorium der Alizarinfabrik mit bestem Erfolge in Anwendung gebracht.

Man löse etwa 1 Grm. des zu untersuchenden Anthracens in 45 C. C. Eisessig bei Siedhitze in einem Kochfläschchen, filtrire, wenn nöthig, kochend durch ein kleines Filter und trage nach und nach in kleinen Portionen eine Lösung von 10 Grm. Chromsäure in 5 C. C. Wasser und 5 C. C. Essigsäure ein, so aber, dass die Flüssigkeit nicht aufhört, schwach zu kochen. Man fährt so fort, bis dauernd eine deutlich gelbgrüne Farbe eintritt, oder bis auch nach längerem Kochen ein auf eine blanke Silbermünze gebrachter Tropfen nach einigen Minuten einen röthlichen Flecken (von chromsaurem Silber) erzeugt. Man lässt dann erkalten, verdünnt allmählig mit 150 C. C. Wasser, filtrirt nach einigen Stunden, wäscht das Chinon auf dem Filter zuerst mit Wasser, dann mit heisser, sehr verdünnter Kalilauge, dann nochmals mit Wasser aus, trocknet bei 100° C. und wägt. Nach dem Wägen entfernt man schnell das Chinon vom Filter, wägt Letzteres zurück und erfährt so das Nettogewicht des erhaltenen Anthrachinons, zu welchem noch 0.010 Grm. addirt werden müssen, weil nach meinen Versuchen, wenn man mit 50 C. C. Eisessig und 150 C. C. Wasser, wie oben vorgeschrieben, gearbeitet hat, genau diese 10 Milligr. Chinon in dem Filtrate gelöst bleiben.

Häufig enthält die käufliche Chromsäure Blei. Wäre dies der Fall, so müsste das Anthrachinon nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkali noch mit einer heissen Lösung von essigsaurem Ammon behandelt werden.

Eingehendere Mittheilungen über das Verfahren werden in Bälde in der Zeitschrift für analytische Chemie folgen.

Höchst a./M., den 12. November 1873.

370. V. v. Richter: Ueber die Reaction mit ameisensaurem Natron.

Zur Erwiderung.

(Eingegangen am 24. November.)

Obgleich allen Erwiderungen abgeneigt, halte ich es im Interesse der Sache für geboten, den im letzten Hefte dieser Berichte erschienenen, diese Reaction betreffenden animirten und beredten Auseinander-

setzungen von V. Meyer Folgendes entgegenzustellen. In meiner letzten Abhandlung (diese Ber. VI, 877) habe ich gezeigt, dass beim Schmelzen von Ameisensaurem Natron mit Benzoesaurem Kali ein Gemenge von Terephtalsäure und Isophtalsäure erhalten wird, und ferner, dass aus der Brombenzoesäure unter denselben Bedingungen dieselben Produkte entstehen. Erstere Angabe ist von V. Meyer geprüft und, wie es scheint, bestätigt gefunden worden; die Brombenzoesäure betreffend giebt derselbe jetzt zu, „dass die Bildung einer kleinen Menge von Terephtalsäure bei starker Erhitzung wohl erklärlich wäre“ (Ibid. p. 1158). Da nun früher V. Meyer bestimmt angegeben (Ibid. IV, p. 264), dass aus der Brombenzoesäure keine Terephtalsäure entstehe, so habe ich in meiner Abhandlung einige Umstände angegeben, durch welche möglicherweise die Nichtauffindung der letzteren bedingt wurde. Nach den neueren Angaben von V. Meyer, die Sulfobenzoesäure betreffend, scheint es, dass es nicht diese Umstände gewesen, sondern andere Bedingungen der Reaction. Hr. V. Meyer zeigt nun des Anführlichen, dass beim Schmelzen von Sulfobenzoesaurem Kali mit Ameisensaurem Natron keine Terephtalsäure, sondern nur Isophtalsäure entstehe, und dass bei derselben Temperatur die Reaction mit Benzoesäure nicht eintrete. Ich habe in meiner Abhandlung nur darauf hingewiesen, dass das Eintreten der Reaction und die Natur der entstehenden Dicarbonsäuren wesentlich von der Temperatur und der Schmelzbarkeit der Salze bedingt wären. Die Benzoesäure giebt in wässriger Lösung durch Einwirkung von nascirendem Carboxyl nach Carius Phtalsäure; die schwer schmelzbaren Salze der Benzoesäure und der Brombenzoesäure geben Iso- und Terephtalsäure. Die Sulfobenzoesäure betreffend habe ich gesagt: „deren leicht schmelzbares Kaliumsalz kann reine Isophtalsäure geben.“ Also betrafen meine Einwendungen nur die Brombenzoesäure, gegründet auf factische Ergebnisse.

Ich halte an diesen Umständen fest und halte es für sehr gut möglich und durchaus nicht durch die Angaben von V. Meyer widerlegt, dass bei der niedrigen Temperatur, bei welcher aus der Sulfobenzoesäure die Benzoesäure regenerirt wird, sie sich also in einem labilen Gleichgewicht befindet, die Einwirkung der nascirenden Carboxylgruppe in der von mir angenommenen Weise stattfinden kann; oder aber, wenn auch eine momentane Ersetzung der Sulfogruppe stattfindet, so kann doch eine der Temperatur und den Bedingungen entsprechende Umlagerung der Carboxyle stattfinden, wie es so vielfach, z. B. an den isomeren Brombenzolsulfosäuren (Ibid. V, 423), wahrgenommen ist. Erst wenn alle drei Sulfobenzoesäuren vergleichend untersucht worden sind, werden die Schlussfolgerungen sicher sein.

Hr. V. Meyer vergleicht sehr richtig die Frage nach der Isomerie der Benzolderivate mit der anderer Isomeriefälle, wie z. B. mit der Isomerie der Propylalkohole, für welche ebenfalls vielfach anormale

Uebergänge stattfinden. Alle unsere Constitutionsformeln sind eben nur solche, welche die Mehrzahl der bekannten Reactionen und Umsetzungen eines gegebenen Körpers ausdrücken. Wenn nun, z. B. für den Propylalkohol, für die Crotonsäure, gerade die anormalen Reactionen zufällig zuerst und in grösserer Anzahl gefunden wären, so würden wir offenbar eine unrichtige Constitution derselben annehmen. In einer solchen Lage scheint mir die Isomerie der Benzolderivate zu sein. Die Zahl der bekannten sichern Uebergänge ist noch sehr gering, und nur stückweise und nicht vergleichend, wie bei den Propylalkoholen und den Crotonsäuren, untersucht — was bei so verwickelten Verhältnissen unbedingt nöthig ist. Freilich spricht jetzt die Mehrzahl der Uebergänge für den Zusammenhang der Oxybenzoesäurereihe mit der Isophthalsäure und der Salicylsäurereihe mit der Orthophthalsäure. Solcher Uebergänge giebt es drei, ohne aber dass die Unmöglichkeit einer Umlagerung bei denselben bewiesen wäre: es sind dies der Uebergang der Sulfobenzoesäure von V. Meyer und die zwei Uebergänge von Fittig und Ramsay und von Weith für die Salicylsäurereihe. Diesen drei Uebergängen steht nur der von mir gefundene, jetzt zweifellose Uebergang entgegen, welcher die Salicylsäurereihe mit der Isophthalsäure verbindet (Berichte V, 425). Da ich beide Bromnitrotoluole vergleichend untersucht und übereinstimmende Resultate erhalten, kann ich mir eine Umlagerung hierbei in keiner Weise zurechtstellen. Den betreffenden Einwendungen von Wroblewsky (Ann. Ch. Ph. 188, S. 151) kann ich keine ernstliche Bedeutung zusprechen.

Hr. V. Meyer sieht keinen Grund dazu, dass ich den Uebergang von Jannasch und Hübner in Frage stelle. Ich bezweifle aber auch nicht die stets sehr genauen factischen Angaben von Hübner, wohl aber den Schluss, dass die bei 104° — 105° schmelzende von ihnen erhaltene Säure Orthotoluylsäure sei, einen Schluss, welchen sie auf Grund des von mehreren Forschern unrichtig angegebenen Schmelzpunktes der Isotoluylsäure (zu 92° C.) nothwendig ziehen mussten. Da nun die Orthotoluylsäure bei 102° schmilzt, die Isotoluylsäure aber, wie ich gezeigt, bei 105° , so muss eine unbefangene Prüfung gerade auf Grund der Genauigkeit der Angaben von Hübner den Schluss ziehen, dass die von J. und H. erhaltene Säure Isotoluylsäure gewesen, zumal da andere entscheidende Angaben nicht vorliegen.

Wenn V. Meyer der Ansicht ist, dass alle Angaben von Auctoritäten unbedingt anzunehmen sind, so müsste er auch den Uebergang von Würtz anerkennen, welcher ebenfalls „bestimmt“ angegeben, dass aus dem Metabromtoluol Isotoluylsäure entstehe. Obgleich nun jetzt Würtz die Frage unentschieden lässt, scheint es mir doch wahrscheinlicher, dass die von ihm erhaltene, bei 92° schmelzende Säure Isotoluylsäure gewesen, — da wir eine derartige Herabdrückung des Schmelzpunktes

durch Paratoluylsäure wohl für die Isotoluylsäure, nicht aber für die Orthotoluylsäure kennen.

Jedenfalls können aber bis jetzt die beiden Uebergänge von Würtz und Jannasch und Hübner weder für noch gegen die Frage entscheiden. Sollten aber die, einige Wahrscheinlichkeit für sich habenden, oben ausgeführten Mathmassungen sich bestätigen, so ständen drei Uebergänge in einer Richtung gegen drei Uebergänge in anderer Richtung. Alsdann würden die übrigen Verhältnisse der Benzolderivate und sonstige Analogien, welche, wie ich früher theilweise ausgeführt, durchaus für die schon von Kekulé angenommene Zusammengehörigkeit des Chinons, der Oxybenzoesäure und der Phtalsäure sprechen, den Ausschlag geben.

Somit glaube ich wieder gereizt zu haben, dass die Isomerieverhältnisse der Benzolderivate noch lange nicht mit solcher Sicherheit festgestellt sind, wie es in dieser so wichtigen, viele weiteren Verallgemeinerungen in der Constitutionstheorie in sich schliessenden Frage durchaus nöthig ist. Keinesfalls kann ich mich aber der Ansicht von V. Meyer, dass weitere Untersuchungen hierin „durchaus nicht mehr erforderlich wären“, anschliessen. Es scheint aber aus dieser Frage eine Parteisache gemacht zu werden, und wie hemmend solches ist, zeigt die Geschichte der Chemie. Wenn von einer Seite nur alles einer Frage Günstige hervorgehoben wird, so halte ich es für nöthig, dass von anderer Seite auch die entgegenstehenden Bedenken dargestellt werden.

Wie aber auch die Entscheidung ausfallen möge, so halte ich dafür, dass, wenn auch die Uebergänge von V. Meyer sich als zufällig nicht normale erweisen sollten, dieses den Werth der schönen Arbeiten dieses so gewandten Forschers nicht im Geringsten beeinträchtigen wird.

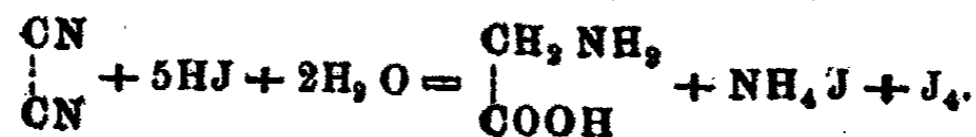
Novo-Alexandria, im November 1873.

371. A. Emmerling: Eine neue Synthese des Glycocolls.

(Eingegangen am 24. Novbr.; vorgestr. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Jodwasserstoffsäure kann bei ihrer Einwirkung auf organische Verbindungen eine doppelte Wirkung äussern: sie kann dieselben reduciren oder in der Art der Säuren unter Mitwirkung von Wasser spalten. Beide Wirkungen können auch gleichzeitig verlaufen, und es kann dabei die Reduction an einem anderen Kohlenstoffatom vor sich gehen, als die Spaltung durch Wasser. Die folgende einfache Synthese des Glycocolls giebt uns ein Beispiel für diese Wirkungsweise des Jodwasserstoffs.

Behandelt man Cyangas mit concentrirter Jodwasserstoffsäure in der Siedhitze, so verwandelt sich das eine Cyanatom durch Aufnahme von Wasserstoff in den Methylaminrest CH_2NH_2 , während das zweite Cyanatom durch Austausch von Stickstoff gegen die Elemente des Wassers in die Carboxylgruppe übergeführt wird. Es entsteht also Glycocoll nach der folgenden Gleichung:

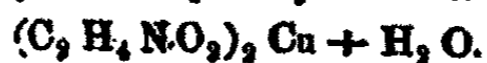


Der Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass stark gesättigte Jodwasserstoffsäure (spec. Gew. 1.96) in einem Retörtchen am aufwärts gerichteten Kühlapparat zum Sieden erhitzt wurde, während Cyangas in mässigem Strome durch die Flüssigkeit geleitet wurde. Nach einigen Stunden wurde der Versuch unterbrochen, die Jodwasserstoffsäure verdampft, der jodammoniumhaltige Rückstand in Wasser gelöst, mit gefällttem Bleioxydhydrat so lange gekocht, bis alles Ammoniumsals zersetzt war und die Flüssigkeit keine Jodreaction mehr gab. Das mit Schwefelwasserstoff behandelte Filtrat hinterliess beim Verdunsten einen ungefärbten Rückstand, der alle Eigenschaften des Glycocolls besass. Um dasselbe in völlig reiner Form zu erhalten, wurde es in die charakteristische Kupferverbindung verwandelt. Die Lösung jenes Rückstandes in Wasser löste gefällttes Kupferoxydhydrat mit Leichtigkeit auf; mit einem Ueberschuss des letzteren in der Wärme behandelt, filtrirt und durch Verdunsten etwas concentrirt, erfüllte sich beim Erkalten die ganze Flüssigkeit mit einem dichten Haufwerk hellblauer Nadeln, die durch Waschen leicht völlig rein erhalten werden konnten. Die Ausbeute ist relativ beträchtlich, indem schon beim ersten Versuch, wo nur wenige Stunden lang Cyan eingeleitet wurde, eine für die analytischen Bestimmungen ausreichende Menge der reinen Kupferverbindung erhalten wurde.

Ausser Jodammonium und freiem Jod tritt bei der Reaction als Nebenprodukt in geringer Menge eine Substanz auf, die nach dem Auskrystallisiren des Glycocollkupfers in der Mutterlauge verbleibt und ihrer syrupösen Consistenz wegen die Krystallisation des Glycocolls aus dem zuerst erhaltenen, von Blei befreitem Rückstande etwas erschwert.

Um die Identität jener blauen Nadeln mit Glycocoll-Kupferoxyd, woran die vollkommene Aehnlichkeit in Form und Farbe kaum einen Zweifel liess, festzustellen, wurden sie der Analyse unterworfen.

Krystallisirtes Glycocoll-Kupferoxyd hat die Zusammensetzung:



Das Krystallwasser wurde durch Trocknen bei 120—130° bestimmt:

	Gefunden.	Berechnet.
Wasser	7.62 pCt.	7.85 pCt.

Die getrocknete Verbindung ($C_2 H_4 NO_2$), Cu ergab:

	Gefunden.	Berechnet.
Kupferoxyd	37.93 pCt.	37.55 pCt.
Stickstoff	13.20 pCt.	13.25 pCt.

Diese Synthese ist noch von einem besonderen Interesse, indem sie für die Beziehungen, in welchen die Harnsäure nach der von Strecker (Ann. d. Chem. Bd. 146, S. 142) gefundenen Reaction zum Glycocoll zu stehen scheint, noch eine andere Deutung zulässt, als sie von diesem Forscher gegeben wurde. Strecker fand durch die Thatsache, dass Harnsäure, mit Jodwasserstoff oder rauchender Salzsäure auf 160—170° erhitzt, Glycocoll liefert, seine schon früher mitgetheilte Ansicht bestätigt, dass die Harnsäure als constituirende Atomgruppe einen Rest des Glycocolls, das Glycolyl, enthalte. Darnach wäre, indem das Glycolyl in Verbindung mit Ammoniakresten angenommen wurde, das Glycocoll schon präformirt in der Harnsäure enthalten, und die Spaltung mit Jodwasserstoff würde sich dann auf die einfachste Weise erklären.

Nach meiner Synthese würde sich jedoch die Bildung des Glycocolls auch unter der Annahme erklären lassen, dass die Harnsäure Cyanmoleküle enthält. Denn da freies Cyan mit so grosser Leichtigkeit mit Jodwasserstoff Glycocoll giebt, so ist kein Grund, zu zweifeln, dass auch Verbindungen, die Cyanmoleküle enthalten, bei ihrer vollständigen Zersetzung durch Jodwasserstoff das Cyan in der Form von Glycocoll abscheiden können. Die obige Annahme, dass die Harnsäure Cyanmoleküle enthält, halte ich für sehr wahrscheinlich, und schon seit mehreren Jahren bin ich mit synthetischen Untersuchungen auf dieser Grundlage beschäftigt. Die Strecker'sche Reaction bot meinen theoretischen Betrachtungen stets ein Hinderniss, indem ich sie mit meiner Ansicht über die Constitution der Harnsäure nicht in Einklang zu bringen vermochte. Indem ich bemüht war, diesen Widerspruch zu lösen, wurde ich zu obiger Synthese des Glycocolls geführt, durch welche ich in meinen Annahmen bestärkt wurde.

Damit ist die Frage jedoch noch nicht vollständig erledigt. Zu Gunsten der Strecker'schen Ansicht spricht noch das Verhalten der Harnsäure gegen rauchende Salzsäure, wobei gleichfalls Glycocoll entsteht. Freies Cyan giebt bei Behandlung mit demselben Agens in der Siedhitze kein Glycocoll, wovon ich mich überzeugte, als ich den Versuch in derselben Weise, wie mit Jodwasserstoff, durchführte. Allein es ist zu beachten, dass die Verhältnisse bei Einwirkung der Harnsäure auf Salzsäure ganz andere sind, indem hier neben der

Säure noch reducirende organische Verbindungen auftreten können, welche im Verein mit jener dieselbe Wirkung ausüben können, wie Jodwasserstoff für sich allein. Dass solche reducirende organische Verbindungen auftreten, erscheint sehr wahrscheinlich, wenn man beachtet, dass selbst höher oxydirte Harnsäurederivate bei Behandlung mit Säuren theilweise reducirt werden können. So liefert Alloxan bei Spaltung mit Säuren neben andern Produkten Alloxantin, und dieses giebt bei gleicher Behandlung noch weiter reducirte Produkte. Auch der Harnsäure selbst kommt ein gewisses Redactionsvermögen zu, wie aus ihrem Verhalten gegen Fehling'sche Lösung hervorgeht.

Fortgesetzte Versuche werden hoffentlich zur Entscheidung dieser wichtigen Frage führen.

Kiel, chem. Lab. des landw. Generalvereins.

**372. J. A. Groshans: Ueber die Natur der Elemente
(nicht zerlegter chemischer Körper).**

Neunte Mittheilung: Methode der Dampfdichten; Berechnung von Siedepunkten.

(Eingegangen am 23. October.)

1) Die vorliegende Mittheilung wird von den Siedepunkten handeln, und es sollen nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Körper in Betracht gezogen werden.

2) Unter den homologen Reihen zeichnet sich eine besondere sehr zahlreiche Art aus, welche ich regelmässige Reihen nennen will.

(In meinen früheren Mittheilungen hatte ich sie als vollständige Reihen aufgeführt).

3) Ich habe in diesen Berichten dargethan, dass die Dichten D und D' zweier Körper im flüssigen Zustande bei entsprechenden Temperaturen proportional den Summen der Atome des C, H und O und umgekehrt proportional den Werthen von m sind:

$$\frac{D}{D'} = \frac{n}{n'} \cdot \frac{m'}{m}$$

Die Werthe von m entsprechen den Stellungsindices der Körper in den Reihen, zu welchen sie gehören, und sind bezüglich gleich 1, 2, 3, 4 u. s. w. (Reihe der natürlichen Zahlen).

4) Ich will in der folgenden Mittheilung zeigen, dass die Dichten der den regelmässigen Reihen angehörenden Körper, bei $0^{\text{m}}.76$ und den Siedepunkten (d. h. bei gleichem Druck und entsprechenden, mithin ungleichen Temperaturen) gemessen, ebenso proportional den Atomsummen ($p + q + r$) und umgekehrt proportional den Quadratwurzeln aus den Werthen von m sind.

5) Bezeichnet man diese Dichten mit \bar{d} und \bar{d}' , so ist:

$$\frac{\bar{d}}{\bar{d}'} = \frac{n}{n'} \cdot \frac{\sqrt{m'}}{\sqrt{m}},$$

woraus sich (wenn man das Avogadro'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz bei den Siedepunkten gelten lässt) ergibt:

$$s = -273 + 27.801 \frac{a}{n} \sqrt{m}$$

s bedeutet den Siedepunkt, a das Atomgewicht eines Körpers, n ist $= p + q + r$.

Aus der Formel folgt, dass für die Körper der regelmässigen Reihen gilt:

$$27.801 = \frac{n \cdot (273 + s)}{a \cdot \sqrt{m}}$$

Der genaue Werth (der Constanten) lässt sich nur aus den Eigenschaften des Wassers berechnen. Für das Wasser hat man den Ausdruck \sqrt{m} durch $\sqrt{5}$ zu ersetzen, weil dieser Körper nicht zu einer regelmässigen Reihe gehört; es ist also:

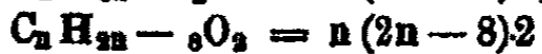
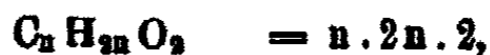
$$27.801 = \frac{3 \cdot 373}{18 \cdot \sqrt{5}}$$

373 ist $= 100$ (Siedepunkt des Wassers) $+ 273$; 18 ist sein Molekulargewicht und 3 die Anzahl seiner H- und O-Atome.

6) Der Kürze halber will ich mir die Freiheit gestatten, die folgende Bezeichnung anzuwenden, welche mir eine naturgemässe Vereinfachung der empirischen Formeln auszumachen scheint.

Ich werde in den chemischen Formeln die Zeichen C, H und O fortlassen, so zum Beispiel, um Körper von der Formel $C_p H_q O_r$ zu benennen, einfach schreiben:

$p \cdot q \cdot r$ und ebenso:



und in derselben Weise weiterhin. Um bestimmte Einzelbeispiele herauszugreifen, so soll der Aethyläther durch: 4.10.1 und das Benzol durch: 6.6 ausgedrückt werden.

7) Um die verschiedenen Isomeren eines Körpers zu unterscheiden, will ich die Werthe, welche die Anzahl der C- und H-Atome in den Atomgruppen, die man in irgend einem Isomeren annimmt, bezeichnen, getrennt schreiben. So kann z. B. der Aether von der Formel 4.8.1 sein:

(3.7) (1.1) Ameisensäurepropyläther,

(2.5) (2.3) Essigsäureäthyläther,

(1.3) (3.5) Propionsäuremethyläther.

9) In den 8 Tafeln habe ich mich der folgenden Abkürzungen bedient:

Tafel 1.		Tafel 2.	
Kp. für H. Kopp.		Reg. für Regnault.	
Pi. - J. Pierre.		Wü Williamson.	
Lin. - Linnemann.		Mar. - Markownikoff.	
Pu. - Puchot.		Cha. - Chancel.	
Fe. - Fehling.		Ga. - Gaultier.	
Scho. - Schorlemmer.			
Cah. - Cahours.			
Zin. - Zincke.			
Tafel 3.		Tafel 4	
Du. Pe für Dumas u. Peligot.		Car. für Carius.	
Erl. für Erlenmeyer.		Hen. - Henry.	
		No. - Noad.	
		Ger. - Gerhardt.	
		Fi. - Fittig.	
Tafel 5.		Tafel 7.	
Lie. R. für Lieben und Rossi.		Pel. Cah. für Pelouze u. Cahours.	
Rie. für Rieckher.			
Fa. - Faget.			
Tafel 8.			
Lie. für Liebig			
Del. - Delffa.			
Fran. - Franchimont.			

Tafel 1. Aether von der Formel: $n. 2n. 2.$

Formel.	a	n	m	s berech.	Diff.	s beob.	Name.	Verzeichnisse der Isomeren.
1. 2. 2	46	5	1	-17.2				
2. 4. 2	60	8	2	21.8	39.0	32.7	Kp.	(1. 3) (1. 1)
3. 6. 2	74	11	3	51.0	29.2	52.9	Pi.	(2. 5) (1. 1)
4. 8. 2	88	14	4	76.6	25.6	77.0	Lin.	(2. 5) (2. 3)
5. 10. 2	102	17	5	100	23.4	100	Pu.	(2. 5) (3. 5)
6. 12. 2	116	20	6	122.0	22.0	122.4	Lin.	(3. 7) (3. 5)
7. 14. 2	130	23	7	142.7	20.7	143.4	Lin.	(3. 7) (4. 7)
8. 16. 2	144	26	8	162.5	19.8	162	Fe.	(2. 5) (6. 11)
9. 18. 2	158	29	9	181.5	19.0			
10. 20. 2	172	32	10	199.6	18.1	200	Scho.	(8. 17) (2. 3)
11. 22. 2	186	35	11	217.0	17.4	217	Cah.	(2. 5) (9. 17)
12. 24. 2	200	38	12	233.9	16.9			
13. 26. 2	214	41	13	250.8	16.4	250.1	Zin.	(8. 17) (5. 9)
14. 28. 2	228	44	14	266.1	15.8	269.5	Zin.	(8. 17) (6. 11)
15. 30. 2	242	47	15	281.4	15.3			
16. 32. 2	256	50	16	296.7	15.3	298	Zin.	(8. 17) (8. 15)

9) Für die Fettsäureallyläther, denen die Formel: $n(2n - 2)2$ zukommt, gelten dieselben Werthe von m , wie für die Aether $n.2n.2$, und drückt man die beiden Arten durch die allgemeine Formel: $p.q.r$ aus, so hat man für alle Aether:

$$m = \frac{q}{2}$$

	p	q	r	Siedepunkt		
				berech.	beob.	
Essigsäureallyläther	5.8.2	100	15	4	97.7	98
Buttersäureallyläther	7.12.2	128	21	6	142.1	140
Baldriansäureallyläther	8.14.2	142	24	7	162.3	162

Sämmtliche Siedepunkte sind von Cahours und Hofmann beobachtet.

10) Der erste Körper aus der Reihe der Aether von der allgemeinen Formel: $n.2n.2$ wäre (wenn er überhaupt existiren könnte) CH_2O_2 , ein der Ameisensäure isomeres Gas, das bei -17.2° flüssig werden würde.

Betrachtet man die Werthe von m als die Stellung der Körper anzeigend, so wird man nothwendigerweise zu dem Begriffe der ersten Körper in den homologen Reihen geführt. Ein solcher Körper lässt sich als eine Art Kern ansehen, an welchen sich die folgenden Körper der Reihe durch einen Zuwachs von OH_2 , $2CH_2$ u. s. w. anschliessen.

Für die Rechnung darf man die ersten Körper nicht vernachlässigen, ohne dass man sich übrigens mit der Frage zu beschäftigen braucht, ob sie in Wirklichkeit existiren könnten. Vielleicht wird es hier und da gelingen, einige von ihnen aufzufinden.

11) Was die beobachteten Siedepunkte anbelangt, so glaubte ich die Angaben wählen zu sollen, welche am besten mit den Ergebnissen der Rechnung in Einklang standen.

Tafel 2. Aether von der Formel: $n(2n + 2)1$.

Formel.	a	n	m	s berechn.	Diff.	s beob.	Name.	Verzeichniss der Isomeren.
2.1	18	3	1	-108	—	—	—	—
1.4.1	32	6	2	-88	48	—	—	—
2.6.1	46	9	3	-26.9	36	-23.6	Reg.	(1.3) ₂
3.8.1	60	12	4	5.0	32	11	Wil.	(1.3)(2.5)
4.10.1	74	15	5	38.6	28.6	34.9	Kp.	(2.5) ₂
5.12.1	88	18	6	59.9	26.8	54.5	Mar.	C(1.3) ₄
6.14.1	102	21	7	84.4	24.5	85.5	Cha.	(3.7) ₂
7.16.1	116	24	8	107.2	22.8	112	Wil.	(2.5)(5.11)
8.18.1	130	27	9	128.5	21.3	127.5	Cha.	(3.7)(5.11)
9.20.1	144	30	10	149.0	20.5	—	—	—
10.22.1	158	33	11	168.5	19.5	170	Ga.	(5.11) ₂

Der erste Körper dieser Reihe würde, wenn er existiren könnte, ein dem Wasser isomeres Gas sein.

12) Tafel 3. Benzoesäureäther des Methyls und seiner Homologen; Aether von der Formel: $n(2n - 8)2$.

Formel.	a	n	m	s berechn.	Diff.	s beob.	Name.	Verzeichniss der Isomeren.
4-2	80	6	1	97.7	—	—	—	—
5.2.2	94	9	2	137.7	40.0	—	—	—
6.4.2	108	12	3	160.4	22.7	—	—	—
7.6.2	122	15	4	179.2	18.8	—	—	—
8.8.2	136	18	5	196.7	17.5	198.5	Du. Pe.	(1.8)(7.5)
9.10.2	150	21	6	213.4	16.7	212.9	Kp.	(2.5)(7.5)
10.12.2	164	24	7	229.6	16.2	229.5	Lin.	(3.7)(7.5)
11.14.2	178	27	8	245.4	15.8	247	Eri.	(2.5)(9.9)
12.16.2	192	30	9	260.8	15.4	260.7	Kp.	(5.11)(7.5)
13.18.2	206	33	10	275.8	15.0	—	—	—
14.20.2	220	36	11	290.5	14.7	—	—	—
15.22.2	234	39	12	304.9	14.4	305.5	Zin.	(8.17)(7.5)

13) Für den Benzoesäureallyläther, 10.10.2, ist $m = 6$, wie für den Benzoesäureäthyläther, 9.10.2. Der für 10.10.2 berechnete Siedepunkt ist = 228.5°.

Was die Beobachtungen anbelangt, so findet sich angegeben: 228° (Cahours und Hofmann), 226° (Berthelot und Luca), 242° (Zinin).

14) Die Aether $n(2n - 8)3$ haben dieselben Werthe von m , wie die Aether $n(2n - 8)2$.

Ich will von ihnen nur einen einzigen anführen:

Salicylsäuremethyläther, 8.8.3; $a = 152$, $n = 19$, $m = 5$, berechneter Siedepunkt = 222.3, beobachteter 223.3 (H. Kopp).

Tafel 4. Benzol und Homologe. $n(2n - 6)$.

Name der Körper.	Formel.	a	n	m	s berechn.	Diff.	s beob.	Name.
—	3	36	3	1	60.7	—	—	—
—	4.2	50	6	2	54.7	—	—	—
Pentol	5.4	64	9	3	69.8	—	60	Car.
Benzol	6.6	78	12	4	88.5	18.7	85	Hen.
Toluol	7.8	92	15	5	108.4	19.9	108	No.
Xylol	8.10	106	18	6	128.1	19.7	129	Cah.
Cumol	9.12	120	21	7	147.5	19.4	152	Ger.
Cymol	10.14	134	24	8	166.2	18.7	171	No.
Lauro	11.16	148	27	9	184.2	18.0	188	Fi.

15) Die Beobachtung von Hrn. Henry bezieht sich auf das mit dem Benzol isomere Dipropargyl.

Der erste Körper der Reihe, C_3 , würde ein besonderes Interesse bieten, wenn seine Existenz möglich wäre: er würde eine allotrope Modification des Kohlenstoffs und zwar unter der Form einer bei 60.7° siedenden Flüssigkeit ausmachen.

16) Für jeden chemischen Körper lässt sich der Siedepunkt nach der Formel:

$$s = -273 + \frac{s}{n} \sqrt{x}$$

berechnen, in welcher man x als ganze Zahl aufzufassen hat.

Vielleicht besteht irgend ein allgemeines Gesetz, nach dem man x bestimmen könnte.

Die regelmässigen Reihen machen einen besonderen Fall aus, indem für die Körper dieser Reihen $x = m$ ist.

Ein anderer besonderer Fall kann in der folgenden Weise ausgedrückt werden:

Es sei für irgend einen Körper einer homologen Reihe $x = p$, so gilt für jeden anderen Körper der Reihe, dessen Zusammensetzung sich um $q(CH_2)$ unterscheidet:

$$x = p + q.$$

Als Beispiel will ich die Alkohole wählen.

Tafel 5. Alkohole von der Formel: $n(2n + 2)1$.

Name der Körper.	Formel.	s	n	s berech.	Diff.	s beob.	Name.
Methylalkohol	1.4.1	82	6	58.6		65	
Aethyl -	2.6.1	46	9	75.2	16.6	78	
Propyl -	3.8.1	60	12	94.8	19.6	96	Oba.
Butyl -	4.10.1	74	15	115.0	20.2	115	Lie. R.
Amyl -	5.12.1	88	18	134.8	19.8	134	Rie.
Capryl -	6.14.1	102	21	154.2	19.4	151	Fa.
Heptyl -	7.16.1	116	24	172.8	18.6		
Octyl -	8.18.1	130	27	190.7	17.9	191	Zin.

17) Vielleicht bilden die isomeren Alkohole (secundäre, tertiäre u. s. w.), welche im Allgemeinen bei etwas niedrigeren Temperaturen sieden, als die normalen Alkohole, zusammen eine andere homologe Reihe, deren Werthe von x für jeden Körper um eine Einheit (zum mindesten) im Vergleich mit den normalen Alkoholen abweichen.

18) Die Alkoholradicale $n(2n + 2)$ scheinen zwei verschiedene isomere Reihen zu bilden:

1) eine regelmässige Reihe, für deren sämtliche Körper gilt:

$$x = m,$$

2) eine Reihe, in welcher für jeden Körper (mit Bezug auf die regelmässige Reihe) ist:

$$x = m + 1.$$

Tafel 6. Radicale von der Formel: $n(2n + 2)$; $x = m$.

Formel.	a	n	m	s berechn.	Beobachtungen.
4.10	58	14	5	- 15.4	- 14 Faraday.
5.12	72	17	6	+ 15.4	9.5 Llow für $C(1.3)_4$.
6.14	86	20	7	43.3	45 Gorialnow.

Tafel 7. Radicale von der Formel: $n(2n + 2)$; $x = m + 1$.

Formel.	a	n	x	s berechn.	Beobachtungen.
5.12	72	17	7	88.5	30 Pel. u. Cah.
6.14	86	20	8	65.1	82 Wurtz, 68 - - -
7.16	100	23	9	89.6	88 - 98 - - -
8.18	114	26	10	112.5	106 - 117 - - -

u. s. w.

19) Vielleicht bilden die Säuren von der Formel $n.2n.2$ ebenfalls zwei verschiedene isomere Reihen; so könnte man die Lücken für die Werthe von x in dieser Reihe erklären.

Tafel 8. Säuren von der Formel: $n.2n.2$.

Name der Körper.	Formel.	a	n	x	s berechn.	Beobachtungen.
Amelsensäure	1.2.2	46	5	2	88.7	98.5 Liebig.
Essig -	2.4.2	60	8	3	88.2	116.9 Kp.
				4	144.0	
Propion -	3.6.2	74	11	5	145.2	141.6 Kp.
Butter -	4.8.2	88	14	6	155.1	156 Kp.
Baldrian -	5.10.2	102	17	7	168.8	174 Delffs.
Capron -	6.12.2	116	20	9	210.8	205 Lie. R.
Heptyl -	7.14.2	130	26	10	223.9	223.5 Franch.
Octyl -	8.16.2	144	29	11	237.7	238 Zincke.

20) Für die Essigsäure, 2.4.2, ist der Werth von x unbestimmt zwischen 3 und 4.

Da die Formel, welche zur Berechnung von s dient, auf der Hypothese beruht, dass das Avogadro'sche Gesetz auf die Siedepunkttemperatur anwendbar ist, so kann dieselbe für solche Fälle, in welchen das Avogadro'sche Gesetz nicht zutreffen scheint, keine mit den Beobachtungen stimmende Resultate liefern.

Man könnte sagen, dass die gewöhnliche Essigsäure ein Gemenge zweier isomerer Körper von der Formel 2.4.2 sei, deren einer bei 88.2° und der andere bei 144.0° sieden würde, und für welche x bezüglich $= 3$ und $= 4$ wäre.

21) Für die Propionsäure, 3. 6. 2, ist $x = 5$, für ihr Anhydrid, 6. 10. 3, desgleichen $x = 5$.

Die Anhydride $n(2n - 2)3$ bilden eine regelmässige Reihe.

Rotterdam, im October 1873.

373. L. Schad: Darstellung von Meta-Toluidin aus käuflichem Anilin.

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Alle bis jetzt veröffentlichten Methoden zur Darstellung von Meta-Toluidin sind für Beschaffung grösserer Quantitäten dieses Körpers zu umständlich und theuer.

Das von mir wiederholt und mit gleich gutem Erfolg angewendete Verfahren ermöglicht es dagegen, beliebige Quantitäten von Meta-Toluidin leicht und verhältnissmässig billig aus käuflichem Anilin abzuscheiden.

Die Abscheidung beruht zunächst auf der Schwerlöslichkeit des salpetersauren Meta-Toluidins gegenüber dem salpetersauren Anilin und Para-Toluidin und weiter in der Schwerlöslichkeit des salzsauren Meta-Toluidins im Vergleich zu den salzsauren Salzen der höher siedenden Basen.

Als Ausgangspunkt benutze ich käufliches Anilin von ungefähr folgenden Siedepunkten:

196°	—	27 pCt.
198	—	60 -
200	—	77 -
202	—	85 -
204	—	90 -

10 Pfd. dieses Oels werden mit Salpetersäure von 1.2 spec. Gewicht in das Nitrat verwandelt; die heisse Lösung wird kalt gerührt, das Krystallmehl abfiltrirt und stark gepresst.

Der Presskuchen wird in so viel kochendem Wasser gelöst, dass die heisse Lösung 1.1 spec. Gewicht zeigt; dann rührt man kalt, filtrirt und presst die Krystalle.

Letztere werden nun in so viel kochendem Wasser gelöst, bis die heisse Lösung 1.075 spec. Gewicht zeigt, dann kalt gerührt, filtrirt und die Krystalle gepresst.

Dieser Presskuchen wird wieder in kochendem Wasser gelöst, auf 1.05 spec. Gewicht gebracht, kalt gerührt und die Krystalle gepresst.

Der zuletzt erhaltene Presskuchen liefert bei Zersetzung mit kautischer Soda und Rectification ein Oel, das hauptsächlich nur noch mit höher siedenden Basen verunreinigt ist.

Um letztere davon zu trennen, verwandelt man das Oel mit Salzsäure von 20 pCt. in das Chlorid, rührt kalt und zieht die Mutterlauge mit der Bunsen'schen Pumpe ab.

Die erhaltenen Krystalle werden dann noch zweimal in möglichst wenig kochendem Wasser gelöst, jedesmal kalt gerührt und die Mutterlauge abgesaugt.

Nach der Zersetzung der zuletzt erhaltenen Krystalle mit kaustischer Soda und Rectification resultirt ein constant bei 197° siedendes Meta-Toluidin, das weder eine Reaction auf Anilin noch auf Para-Toluidin giebt.

Die Ausbeute beträgt etwa 1 Pfund.

374. W. Ramsay: Vorläufige Notiz.

(Eingegangen am 24. November).

Vor kurzer Zeit kündigte J. V. Janowski an, dass er Phosphorarsen durch Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Phosphorchlorür erhalten habe. Schon vor einigen Monaten gelang es einem Studirenden im hiesigen Laboratorium, R. W. Emerson Macivor, die analoge Antimonverbindung darzustellen durch Einwirkung von Phosphor auf Antimonbromür, beide in Schwefelkohlenstoff gelöst.

So erhalten, stellt es ein rothes, in Benzol, Aether und Schwefelkohlenstoff unlösliches Pulver dar, das nach der Formel PSb zusammengesetzt ist, wie die folgende Analyse zeigt:

	Gefunden.	Berechnet für PSb.
Sb	79.48	79.74
P	20.21	20.26
	99.69	100.00

R. W. E. Macivor ist gegenwärtig mit dem weiteren Studium dieses Körpers beschäftigt und hofft, in Bälde darüber berichten zu können.

Laboratory for Technical Chemistry, Andersonian University
Glasgow.

375. N. Ley: Zur Frage über die optischen Eigenschaften einiger Verbindungen der Pentanreihe.

(Eingegangen am 20. November; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Die Frage über die Structur der isomeren Verbindungen aus der Pentanreihe ist trotz der Arbeiten vieler Chemiker bis dato nicht als endgültig entschieden zu betrachten.

Noch weniger ist der Zusammenhang zwischen den optischen Eigenschaften einiger dieser Verbindungen und deren Structur aufgeklärt; man kann daher gegenwärtig sich nicht mit Bestimmtheit darüber äussern, ob die verschiedenen optischen Eigenschaften gleich zusammengesetzter chemischer Verbindungen durch deren verschiedene Structur bedingt seien oder eine besondere Art physikalischer Isomerie darbieten, welche vollkommen gesondert von der Lehre über die Structur chemischer Verbindungen dasteht.

Die in dieser Richtung ausgeführten Arbeiten vieler Chemiker, wie Frankland und Duppa¹⁾, Pedler²⁾, Erlenmeyer und Hell³⁾, Pierre und Puchot⁴⁾, stehen unabgeschlossen da, sind unvollständig und bezwecken hauptsächlich, die physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Producte herzuzählen, da wegen Mangel an Material eine nähere Erforschung der Structur erwähnter Producte unmöglich war.

Mit der Frage über den Zusammenhang der optischen Eigenschaften chemischer Verbindungen mit deren Structur gegenwärtig beschäftigt, habe ich einige Beobachtungen über die optischen Eigenschaften einiger Verbindungen aus der Pentanreihe angestellt und bin zu Resultaten gelangt, über welche ich in vorliegender vorläufiger Mittheilung für angemessen halte, zu berichten.

Zu allererst lag es mir daran, zu meinen Arbeiten zwei Modificationen des Amylalkohols darzustellen, von welchen der eine ein möglichst grosses Rotationsvermögen besässe, der andere aber optisch unwirksam wäre. Zur Trennung der Alkohole benutze ich das Verfahren von Pasteur, welches bekanntlich auf der verschiedenen Löslichkeit der beiden amylschwefelsauren Bariumsalze basirt ist. Der zur Bereitung derselben dienende Amylalkohol war aus einer grossen Quantität Fuselöl (40 Kilogr.) abgeschieden, darauf über Pottasche getrocknet und mehrere Male im Linnemann'schen Dephlegmator rectificirt. Die constant bei 129° siedende Portion hatte ein sp. Gew. = 0.817 und lenkte den polarisirten Lichtstrahl im Ventske-Soleil'schen Apparat um 16° links ab (Röhre 200^{mm} lang)⁵⁾. Es wurden circa 8 Kilogr. in Arbeit genommen.

¹⁾ Ann. der Ch. u. Pharm. 145, 92.

²⁾ *Ibid.* 147, 243.

³⁾ *Ibid.* 160, 257.

⁴⁾ Comptes rendus 1873. 76. 1882.

⁵⁾ Bei Bestimmung des Rotationsvermögens optisch wirksamer Körper sind bis jetzt von den Chemikern verschiedene Apparate, und ungleich lange Röhren benutzt worden. Pierre u. Puchot haben mit dem Soleil'schen Apparat und einer 200^{mm} langen Röhre gearbeitet. Erlenmeyer u. Hell benutzten einen Ventske-Soleil'schen Apparat und verschieden lange Röhren, wobei sie die erhaltenen Resultate auf eine 500^{mm} lange Röhre zur besseren Uebersichtlichkeit umrechneten. Meine Beobachtungen sind mit dem Wild'schen Polaristrobometer ausgeführt und jede Bestimmung ausserdem auf dem V.-S.'schen Apparate verificirt; ich werde auch die V.-S.-Grade für eine 500^{mm} lange Röhre angeben, obgleich es meiner Ansicht nach zweck-

Obgleich der mit Schwefelsäure vermischte Alkohol 10 Tage an warmem Orte bei einer Temperatur von 30—35° zur Digestion aufbewahrt ward, so war doch die Aetherification bei weitem keine vollständige. Ein bedeutender Theil des Alkohols war unverändert geblieben und ging leider beim Eindampfen des Bariumsalses der Amylschwefelsäure verloren. Die zeitraubendste Arbeit bei der Trennung der Alkohole nach Pasteur ist die wiederholte fractionirte Krystallisation der Bariumsalze. Ich habe über drei Monate darauf verwenden müssen. Schliesslich gelang es mir eine Portion des Bariumsalses zu erhalten, das eine Löslichkeit von 12.1¹⁾ besass; in der Mutterlange wurden auf 100 Th. Wasser 92.5²⁾ erhalten. Durch Zersetzung des Salzes und der Mutterlange wurden zwei Alkohole von markirt verschiedenen optischen Eigenschaften erhalten. Die intermediären Krystallisationen der Bariumsalze lieferten einen Alkohol, welcher in seinen optischen Eigenschaften sich nur wenig von dem anfänglich in Arbeit genommenen Alkohol unterschied³⁾. Der Alkohol (a) aus dem in den Mutterlaugen enthaltenen Salze lenkte den polarisirten Lichtstrahl im V.-S.'schen Apparate (Röhre 200^{mm} lang) um 18.5 Theilstriche links ab, was einer Zuckerlösung von 4.71 Gr. reinen Zuckers auf 100 Gr. Wasser entspricht. Bei Wiederholung des Versuches im Wild'schen Apparate wurden 4.70 erhalten. Der Alkohol siedete bei 128°, war im Geruch nicht von der anderen Modification zu unterscheiden, besass ein sp. Gew. = 0.808 (15° C.). Der aus dem schwerlöslichen Salze abgeschiedene Alkohol (b) siedete bei 131°, besass ein sp. Gew. = 0.816 (15° C.); den polarisirten Lichtstrahl lenkte er im V.-S.'schen Apparate um 4 Theilstriche ab (Röhre 200^{mm} lang), was einer Zuckerlösung von 1.04 Gr. auf 100 Gr. Wasser entspricht. Die Bestimmung auf dem Wild'schen Apparate wiederholt ergab 1.08 Gr. Der aus

entsprechender wäre, zum leichteren Vergleich das Rotationsvermögen optisch wirksamer Substanzen mit der Ablenkung einer Zuckerlösung von bestimmtem Zuckergehalte zu vergleichen, wie es von Pierre u. Puchot ausgeführt worden ist. Die von mir im Folgenden gegebenen Zahlen sind Mittelwerthe von 4—8 Beobachtungen.

¹⁾ 5.2098 Gr. Lösung bei 20° C. gaben 0.2778 Gr. BaSO₄, was 0.5615 Gr. Salz entspricht.

²⁾ 6.840 Gr. Lösung bei 19.5° C. gaben 1.4467 Gr. BaSO₄, was 2.9244 Gr. Salz entspricht.

³⁾ Die von Erlenmeyer u. Hell bestimmte Löslichkeit der verschiedenen Krystallisationen des amylschwefelsauren Bariums (Ann. der Ch. u. Pharm. 160, 276) entspricht nicht deren Zahlenangaben. In 100 Th. Wasser lösen sich, wenn man die Berechnung wiederholt, nicht 9.5 sondern 11 Th. schwerlöslichen Salzes (17.079 Gr. Lösung ergaben 0.8995 Gr. BaSO₄). Ferner lösen 100 Th. Wasser nicht 17, sondern 18 Th. leichtlöslichen Salzes (17.657 Gr. Lösung ergaben 1.8775 Gr. BaSO₄); endlich enthält die Mutterlange auf 100 Th. Wasser nicht 46.8, sondern 57 Th. Salz (15.0185 Gr. Mutterlange gaben 2.7100 Gr. BaSO₄). Doch sind die gefundenen Zahlen zu niedrig, wie ich bei meinen Arbeiten Gelegenheit hatte, mich zu überzeugen. Uebrigens führen Erlenmeyer u. Hell auf Seite 292 andere Zahlen für die Löslichkeit des Bariumsalses an, nämlich auf 100 Th. Wasser 13.0 Th. Salz statt 13.9 Theile. —

dem Bariumsälze, welches eine Löslichkeit von 13.8 Th. in 100 Th. Wasser besass, abgeschiedene Alkohol lenkte im V.-S.'schen Apparate den polarisirten Lichtstrahl um 8 Theilstriche ab (Röhre 200^{mm} lang). Somit ist mir trotz mit peinlichster Genauigkeit ausgeführter Arbeit eine vollständige Trennung der beiden Modificationen des Amylalkohols nicht gelungen; ich zweifle überhaupt an der Möglichkeit einer vollständigen Trennung nach dem Pasteur'schen Verfahren, wenn Amylalkohol von mittlerem Ablenkungsvermögen vorliegt. So lenkte der unwirksame Alkohol von E. u. H. unbedeutend den polarisirten Lichtstrahl nach links, um wie viel ist nicht angegeben¹⁾. Practisch anwendbar wird das Pasteur'sche Verfahren nur dann sein, wenn Alkohole von sehr bedeutendem oder sehr geringem Drehungsvermögen vorliegen; in solchem Falle wird es möglich sein, nach Pasteur den optisch activen Alkohol von der inactiven Beimengung zu reinigen, oder den inactiven von einer geringen Verunreinigung mit activem Alkohol.

Zum besseren Vergleich der optischen und übrigen physikalischen Eigenschaften der von mir erhaltenen activen Modification des Amylalkohols mit den activen Modificationen der übrigen Forscher, führe ich folgende Tabelle an:

Amylalkohol.	Polaris.-Apparat unbekannt.	Apparat Soleil. Röhre 200 ^{mm} .	Apparat V.-S. Röhre 500 ^{mm} .	Entspricht einer Zuckerlösung auf 100 Th. Wasser.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht
Von Pasteur	-20°	—	—	—	127—128°	—
Von Pedler	-17°	—	—	—	128°	—
Vog-Krienmeyer u. Hell	—	—	-28	2.4	125—130° d. gr. Th. 127.5°	0.812 bei 19°
Von Pierre u. Puchot	—	-8	—	1.4	130°	0.825 bei 0°
Von Ley (a)	—	—	-46	4.7	128°	0.808 bei 15°

Aus dieser Tabelle folgt, dass alle bisher untersuchten activen Modificationen des Amylalkohols kein gleiches Rotationsvermögen be-

¹⁾ Pedler gibt wohl an, er habe inactiven Alkohol unter den Händen gehabt, doch hat er nicht selbst die optischen Eigenschaften seines Alkohols untersucht; sondern er ist von Frankland untersucht worden, welcher seinerseits nicht anführt, mit welchem Apparate er die Beobachtungen angestellt habe. In Folge dessen verlieren die Angaben Pedler's über das Drehungsvermögen des activen Alkohols jegliches Interesse, weil wir nicht wissen, was sie ausdrücken.

sitzen, was darin seinen Grund findet, dass es noch Niemand gelungen ist, beide Modificationen vollkommen von einander zu trennen. Es ist nicht anzunehmen, dass die optischen Eigenschaften des Alkohols einer Veränderung bei den verschiedenen Manipulationen unterliegen sollten, wie es für die active Valeriansäure constatirt ist, da die Mehrzahl der Chemiker, welche mit activem Alkohol gearbeitet haben, die besondere Beständigkeit der optischen Eigenschaften desselben hervorheben. Obgleich der von mir erhaltene Alkohol das grösste bis jetzt am Amylalkohol beobachtete Rotationsvermögen besitzt, ist dennoch keine Möglichkeit vorhanden, auf das Maximum der Ablenkung der activen Modification zu schliessen. Dieses Maximum wird sich nur dann bestimmen lassen, wenn ein und dieselbe Portion Alkohol zu wiederholten Malen durch die Amylschwefelsäure soweit gereinigt sein wird, dass nach zwei aufeinanderfolgenden Bearbeitungen ein Alkohol von gleichem Rotationsvermögen resultirt. Schwerlich ist aber eine solche Arbeit ausführbar, wenn man den enormen Verlust an Zeit und Material in Betracht zieht.

Der Siedepunkt der activen Modification liegt circa 3° niedriger, als bei dem inactiven Alkohol. Im Widerspruch mit Pasteur's Ansichten ist das spec. Gewicht dieser Modification geringer als das der inactiven, wie leicht aus folgender Tabelle zu ersehen ist:

	Entspricht einer Zuckerlösung auf 100 Th. Wasser.	Spec. Gewicht.
Alkohol (b) mit Drehungsvermögen =	1.04 Gr. Zuck.	0.816 bei 15° C.
- - -	1.17 Gr. -	0.816 bei 15° C.
- - -	1.4 Gr. -	0.825 bei 0° Pierre u. Puchot
- - -	2.2 Gr. -	0.815 bei 15° C.
- - -	2.4 Gr. -	0.812 bei 19° C. Erlenmeyer u. Hell
Alkohol (a) - =	4.71 Gr. -	0.808 bei 15° C.

Folglich nimmt das spec. Gewicht mit wachsendem Rotationsvermögen ab; eine Ausnahme bietet die bei 0° ausgeführte Bestimmung von Pierre und Puchot.

In den übrigen physikalischen Eigenschaften unterscheidet sich die optisch inactive, oder richtiger weniger active, Modification unbedeutend von der activen. Der Siedepunkt ersterer liegt um 3° höher (das erhaltene Product siedete von 128°—131°); das spec. Gewicht bei 15° wurde von Erlenmeyer und Hell zu 0.814, von mir bei derselben Temperatur = 0.816 gefunden.

Was die Structur dieser beiden Modificationen anbelangt, so liegen verschiedene Ansichten vor. Diejenigen Chemiker, welche für den inactiven Alkohol eine vom activen verschiedene Structur annehmen, gründen ihre Meinung auf die Verschiedenheit der in beiden Fällen zu erhaltenden Valeriansäuren, welche besonders in den Bariumsalzen zu Tage tritt, dann auf die verschiedenen Erscheinungen bei der Oxydation beider Alkohole und schliesslich auf die verschiedenen Endproducte bei der Oxydation der entsprechenden Valeriansäuren¹⁾.

Gegenwärtig bin ich zu selbstständigen Schlüssen in dieser Frage nicht berechtigt, da ich bis jetzt nur die active Modification des Amylalkohols oxydirt habe, worüber ich weiter unten berichten werde. Nach den Angaben Pedler's bildet sich bei der Oxydation von optisch inactivem Alkohol hauptsächlich inactive Valeriansäure, valeriansaures Amyl und Spuren von Kohlensäure; die active Modification lieferte ihm bei gleicher Behandlung active Valeriansäure nebst viel Essig- und Kohlensäure. Nach Erlenmeyer und Hell wird Essigsäure in beiden Fällen erhalten. Wie mir scheint, liesse sich dieser Widerspruch dadurch erklären, dass der inactive Alkohol von Erlenmeyer und Hell dennoch bemerkbar den Lichtstrahl ablenkte, und dass die geringe Beimengung activen Alkohols das Auftreten der Essigsäure bedingte. Zur Oxydation des activen Alkohols benutzte ich ein fünfprocentiges Oxydationsgemisch²⁾, mit welchem nach Erlenmeyer und Hell nur geringe Mengen valeriansauren Amyls und CO₂ erhalten werden sollen. Bei meinen Experimenten hatte ich Gelegenheit, die Beobachtungen von Pedler über die Oxydation der activen Modification vollkommen bestätigt zu finden. Trotz der grossen Verdünnung des Oxydationsgemisches und vorsichtigem Operiren bei der Oxydation geht die Oxydation ziemlich energisch vor sich unter bedeutender Kohlensäureentwicklung. Als Producte wurden active Valeriansäure, bedeutende Mengen von Essigsäure, valeriansauren Amyls und eine geringe Quantität Valeral erhalten.

1400 Gr. Alkohol (A) lieferten 380 Gr. Valeriansäure bei 171° bis 174° siedend (der grösste Theil bei 173°), welche die Polarisations-ebene in einer Röhre von 200^{mm} um + 24.5 nach rechts drehte, entsprechend einer Zuckerlösung von 6.3 Th. Zucker auf 100 Th. Wasser. Der Wild'sche Apparat ergab 6.5 Th. Ein geringer Theil siedete höher (174°—175°) und besass ein geringeres Rotationsvermögen. Im V.-S.-

¹⁾ E. u. H. oxydirten beide isomeren Valeriansäuren in zugeschmolzenen Glasröhren, erhielten dabei aber nicht die Quantitäten Kohlensäure, welche aus ihren Ansichten über die Structur beider Säuren folgen; dessen ungeachtet überzeugten sie sich, dass in beiden Fällen verschiedene Quantitäten Kohlensäure erhalten werden. Bei Oxydation der inactiven Valeriansäure wurden 120.4 pCt. CO₂ erhalten, die active Säure ergab 97.6 pCt. CO₂.

²⁾ Auf 10 Klgr. Wasser 1050 Gr. H₂SO₄ und 780 Gr. K₂Cr₂O₇.

schen Apparat (Röhre 200^{mm} lang) wurden 18° erhalten, was einer Zuckerlösung von 4.8 Gr. Zucker auf 100 Gr. Wasser entspricht. Bei der Unbeständigkeit der optischen Activität der Valeriansäure¹⁾ (wodurch sie sich unter Anderem vom Alkohol unterscheidet) schreibe ich die Verringerung des Rotationsvermögens den oft wiederholten fractionirten Destillationen, welche zur Reinigung des Productes unternommen worden waren, sowie der Einwirkung des Phosphorsäureanhydrides, welches zum Trocknen gedient hatte, zu. In Folge dieses Umstandes wird die Bestimmung der Structur der optisch activen Valeriansäure complicirter, da die Frage auftaucht, ob die Säure mit vernichteter Activität nur isomer oder identisch mit der optisch inactiven Valeriansäure sein wird. Sollte es sich erweisen, dass beide Säuren nur isomer sind, so muss die Verminderung der Activität jedenfalls auf die Versuchesresultate von Einfluss sein. Das gefundene spec. Gewicht beider Modificationen war gleich 0.917 (15°).

Beim Vergleich der optischen und übrigen physikalischen Eigenschaften meiner Valeriansäure mit der von anderen Chemikern erhaltenen gelangen wir zu folgender Tabelle:

Valeriansäure.	Polaris.-Apparat unbekannt.	Apparat Soleil. Röhre 200 ^{mm} .	Apparat V.-S. Röhre 500 ^{mm} .	Entspricht einer Zuckerlösung auf 100 Th. Wasser.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht
Von Pedler	+48	—	—	—	170°	—
Von Erlenmeyer u. Hell	—	—	+48.7 +40	5.0 Gr. 4.1 Gr.	172°.5-173°.5 171°	0.933 bei 19° C.
Von Pierre u. Puchot	—	+5	—	0.8	178°	0.947 bei 0°
Von Ley	—	—	+61.2	6.3	173°	0.917 bei 15° C.
—	—	—	+45	4.8	174—175°	

Diese Zahlen des Rotationsvermögens der bis jetzt bekannten Valeriansäuren sind ebenso verschieden, wie die der Alkohole. Wenn daher E. u. H. angeben, dass ihre Säure ein 2.5 mal stärkeres Rotationsvermögen, als der zur Oxydation genommene Alkohol besitze, so ist dieses bloß ein zufälliges Verhältniss, wie leicht aus folgender Tabelle zu ersehen ist²⁾:

¹⁾ Nach Erlenmeyer u. Hell genügt es, active Valeriansäure mit wenig englischer Schwefelsäure im angeschmolzenen Rohr auf 250° zu erhitzen, um das Rotationsvermögen vollkommen zu vernichten.

²⁾ Da bei diesem Vergleich bloß das Verhältniss zwischen dem Rotationsvermögen der Säure und des Alkohols von Belang ist, so wird erstere bloß in Graden angegeben.

Alkohol.	Säure.	
-17°	+43°	Von Pedler.
-23°	+40°	Von Erlenmeyer u. Hell.
-8°	+5°	Von Pierre u. Puchot.
-4° 5	+16° 5	Von Ley.
-16° (A)	+24° 5	

Die Zusammenstellung dieser Zahlen zeigt, dass kein einfaches Verhältniss zwischen dem Rotationsvermögen von Säure und entsprechendem Alkohol obwaltet. Ein solches wäre geradezu unmöglich; denn ungeachtet der möglichen Verminderung der optischen Eigenschaften der Säure bei den verschiedenen Oxydationsverfahren kann der Alkohol verschiedene Mengen inactiven Alkohols enthalten, welche, bei der Oxydation in unwirksame Säure übergehend, das Endresultat maskiren.

Bei Oxydation von 700 Gr. Amylalkohol (A) wurden gegen 150 Gr. rohen valeriansauren Amyls erhalten; nach Entfernung geringer Mengen von Valeral und über Chlorcalcium getrocknet lieferte das rectificirte Produkt 80 Gr. reinen Aether, welcher bei 186° siedete und eine Rechtsdrehung = 44 (V.-S.'schen Apparat, Röhre 200^{mm} lang) besass, entsprechend 11.4 Gr. Zucker auf 100 Th. Wasser. Der Wild'sche Apparat ergab 11.6—12.0.

Valeriansaures Amyl.	Apparat Soleil. Röhre 200 ^{mm} .	Apparat V.-S.	Entspricht einer Zuckerlösung auf 100 Th. Wasser.	Siedepunkt.	Spec. Gewicht.
Von Pierre u. Puchot	+40	—	6.6	190°	0.874 bei 0°
Von Erlenmeyer u. Hell	—	+38 +34 ¹⁾	8.8	187—190°	—
Von Ley	—	+44 ²⁾	11.4	186°	0.869 bei 15° C.

Was die Angaben von Pierre und Puchot über das Rotationsvermögen der Amylpräparate³⁾ anbelangt, so stellt sich ohne Schwierigkeit heraus, dass dieselben mit den Beobachtungen anderer Chemiker nicht leicht in Einklang zu bringen sind. Die gedrängte Form ihrer

¹⁾ Länge der Röhre nicht angegeben.

²⁾ In einer Röhre 200^{mm} lang.

³⁾ Etude sur l'action des principaux dérivés de l'alcool amylique sur la lumière polarisée. Compt. rend. 76, p. 1882. 1878.

Mittheilung lässt kein Urtheil darüber zu, auf welche Art sie die Experimente ausgeführt haben, und welches Rotationsvermögen die Valeriansäure und der Amylalkohol, aus welchen die untersuchten Präparate bereitet worden waren, besaßen. Lässt man zu, dass dieselben das in der Tabelle erwähnte Ablenkungsvermögen besaßen (Alkohol -8 , Säure $+5$), so lässt sich die bedeutende Ablenkung des Aethers ($+40$) schwer erklären. Ausserdem haben die übrigen Chemiker bei Oxydation von Amylalkohol stets Valeriansäure von grösserem Rotationsvermögen, als der genommene Alkohol besass, erhalten. P. u. P. dagegen erhalten eine Säure von geringerer Ablenkung, als der oxydirte Alkohol, falls die Angabe richtig ist, dass der von ihnen verarbeitete Alkohol das in der Tabelle angegebene Rotationsvermögen besass. Was die von ihnen beobachtete Thatsache, dass wässriger Amylalkohol stärker den polarisirten Lichtstrahl ablenke, als wasserfreier (Alkohol mit 6 pCt. Wasser ergab eine Ablenkung von -11 , wasserfreier -8), anbelangt, so habe ich zur Lösung derselben Frage eine Reihe Experimente angestellt, aber nicht mit denselben Resultaten. Der wässrige Theil besass ein geringeres Drehungsvermögen, als der entsprechende wasserfreie Alkohol, wenn auch in manchen Fällen die Differenz eine kaum wahrnehmbare war, wie folgende Tabelle zeigt:

	Wässrig.	Wasserfrei.
Alkohol mit Drehungsvermögen =	5.2	5.2
- - -	2.2	2.1
- - -	2.6	2.4
- - -	2.2	2.2

Die Drehung ist in Graden des Wild'schen Apparates angegeben; ein Grad entspricht annähernd einer Zuckerlösung von 0.8 Gr. Zucker auf 100 Th. Wasser.

Dieselbe Erhöhung des Rotationsvermögens beobachteten sie am Valeral; das wässrige Produkt hatte eine Ablenkung von $+18$, das wasserfreie von $+6$; möglicherweise sind im wässrigen Aldehyd geringe Mengen von valeriansaurem Amyl enthalten, die auf das Resultat in Folge ihres grossen Ablenkungsvermögens einwirken konnten. In Anbetracht aller obigen Betrachtungen wären ausführlichere Angaben von Pierre und Puchot sehr zu wünschen.

Warschau, den 7./19. November 1873.

376. E. Baumann: Ueber die Addition von Cyanamid

(Mittheilung aus dem physiol. chem. Institut der Universität Strassburg.)

(Eingegangen am 28. November.)

Das Cyanamid verbindet sich leicht direct mit Alanin, in derselben Weise, wie dies von Strecker für das Glycocoll und von Volhard für das Sarkosin gezeigt wurde.

Die durch Vereinigung des Alanins mit Cyanamid entstehende Verbindung ist das nächste Homologe des Glycoeyamins und isomer mit dem Kreatin. Ich habe die Darstellung und die Eigenschaften dieser Verbindung vor Kurzem¹⁾ beschrieben und für dieselbe die Bezeichnung Alakreatin vorgeschlagen. H. Salkowski²⁾ hat inzwischen mitgetheilt, dass er dieselbe Verbindung erhalten habe, die er Isokreatin benennt. Da aber offenbar mehrere dem Kreatin isomere Körper dargestellt werden können, dürfte es zweckmässig sein, denselben Bezeichnungen zu verleihen, durch welche ihre Entstehung und ihr ganzes chemisches Verhalten angedeutet werden, was im vorliegenden Falle wohl am besten durch die Benennung „Alakreatin“ geschieht.

Alakreatinin. Dasselbe wird auf die gleiche Weise, wie das Kreatinin aus Kreatin, durch Einwirkung von Säuren auf Alakreatin erhalten; es krystallisirt aus wässrigen Lösungen in langen harnstoff-ähnlichen Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser, das es bei längerem Liegen an trockener Luft oder schneller beim Erhitzen auf 100° vollständig verliert.

Versuch.	$C_4H_7N_2O + H_2O$
14.2 pCt. H_2O	verlangt
	18.74 pCt.

Es finden also hier gerade die umgekehrten Verhältnisse, wie beim Kreatin statt: das Alakreatin krystallisirt wasserfrei, während das Kreatin 1 Mol. Krystallwasser besitzt; dagegen kann das Alakreatinin 1 Mol. Wasser aufnehmen, während das Kreatinin wasserfrei ist.

Alakreatininchlorzink. Vermischt man concentrirte wässrige oder alkoholische Lösungen von Alakreatinin mit alkoholischer Chlorzinklösung, so entsteht ein krystallinischer Niederschlag, der durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in feinen perlmutterglänzenden Tafeln und Schüppchen erhalten wird. Die Krystalle sind wasserfrei und lösen sich in heissem Alkohol, noch leichter in heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser und fast gar nicht in kaltem Alkohol. Die Chlorbestimmung ergab:

Versuch.	$(C_4H_7N_2O)_2 \cdot ZnCl_2$
19.64 pCt. Cl.	verlangt
	19.61 pCt.

¹⁾ Annal. Chemis und Pharm. 167. 88.²⁾ Diese Ber. VI, 585.

Dasselbe hat also genau die Zusammensetzung des Kreatininchlorzinks; es unterscheidet sich aber wesentlich von dem letzteren durch seine viel grössere Löslichkeit: 1 Theil der Alakreatinverbindung löst sich in 23 Th. Wasser von 20° und in viel weniger kochendem; von der Kreatinverbindung giebt Löbe¹⁾ an, dass sich 1 Th. in 37 Th. kaltem und 27 Th. kochendem Wasser löse.

Zersetzungen des Alakreatins. Beim Kochen mit Barytwasser wird das Alakreatin in analoger Weise gespalten, wie das Kreatin; dasselbe zerfällt dabei in Harnstoff oder dessen Zersetzungsprodukte, Kohlensäure und Ammoniak, und Alanin.

Digerirt man eine Lösung von Alakreatin mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd, so wird letzteres reducirt, und nach kurzer Zeit ist die Oxydation beendigt. Die abfiltrirte Flüssigkeit hinterliess aber nach dem Verdunsten nur einen sehr geringen Rückstand, der etwas unzersetztes Alakreatin zu sein schien. Da keine Entwicklung von Ammoniak oder Stickstoff beobachtet wurde, so musste das Oxydationsprodukt im Niederschlag beim überschüssigen Quecksilberoxyd zu suchen sein. In der That wurde nach Behandlung desselben mit Schwefelwasserstoff aus der vom Schwefelquecksilber abfiltrirten Flüssigkeit eine alkalisch reagirende krystallinische Verbindung erhalten, die mit Platinchlorid eine schön krystallisirende Doppelverbindung liefert, deren Analyse die Zusammensetzung des salzsauren Guanidin-Platinchlorids ergab.

	Versuch.	Theorie
Pt	37.12	37.3
C	4.71	4.5
H	2.57	2.3

Versuche über Addition von substituirten Cyanamiden.

Eine Reihe solcher Versuche wurde unternommen, um zu ermitteln, ob substituirte Cyanamide sich in derselben Weise leicht mit andern Körpern verbinden, wie das Cyanamid selbst, und es wurde in dieser Richtung zunächst versucht, durch Vereinigung von Cyanmethyramid mit Glycocoll ein weiteres Isomeres des Kreatins zu erhalten. Alle diese Versuche scheiterten aber an der Leichtigkeit, womit das Cyanmethyramid in eine polymere Verbindung übergeht. Erhitzt man die wässrige oder weingeistige Lösung desselben zum Kochen, so ist das Methylocyanamid in kurzer Zeit aus der Lösung verschwunden, und nach dem Erkalten scheidet sich eine in feinen seidglänzenden Nadeln krystallisirte Verbindung ab. Dieselbe Zersetzung erleidet das Cyanmethyramid, wenn seine wässrige oder weingeistige Lösung einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur steht, oder wenn dasselbe

¹⁾ J. pr. Chem. 62, 170.

einige Zeit an feuchter Luft liegt; in trockener Luft hält es sich längere Zeit unverändert; aber nach einigen Monaten erfährt es auch hier dieselbe Umsetzung. Das Umwandlungsprodukt ist in allen diesen Fällen das nämliche, das Trimethylmelamin, welches Hofmann bei der Entschwefelung des Methylsulfoharnstoffs erhalten hatte. Die Analyse der trockenen Substanz ergab:

	Versuch.	Theorie.
C	42.4	42.8
H	7.6	7.14
N	49.8	50.0.

Dasselbe krystallisirt mit 3 Molekülen Wasser, die es bei 100° verliert.

Versuch.	Theorie.
24.8 pCt.	24.3 pCt. Wasser.

Diese Umwandlung des Methylcyanamids ist somit ganz analog der von Hofmann¹⁾ am Aethylcyanamid beobachteten Umlagerung; nur scheint dieselbe bei der Methylverbindung noch ungleich leichter vor sich zu gehen, als bei letzterem.

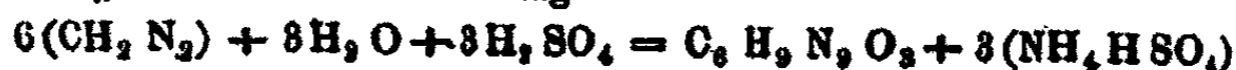
Verhalten des Cyanamids gegen Säuren.

Wir haben bisher das Verhalten des Cyanamids gegen solche Körper betrachtet, die die (NH₂)-Gruppe enthalten; es schien von Interesse, das Verhalten desselben nun in einer anderen Richtung zu verfolgen, nach welcher bis jetzt noch weniger über dasselbe bekannt ist, nämlich die Umwandlung desselben in Harnstoff und deren Bedingungen. Ueber eine solche Umwandlung liegt bis jetzt nur die Angabe von Cloëz und Cannizzaro vor, dass das Cyanamid bei Gegenwart einer geringen Menge Salpetersäure in Harnstoff übergehe; welcher Art die Einwirkung der Salpetersäure hier sei, und ob andere Säuren das Cyanamid in derselben Weise verändern, war nicht festgestellt.

Fügt man concentr. Schwefelsäure zu Cyanamid, so findet eine explosionsartige Reaktion statt, durch die der grössere Theil der Substanz aus dem Gefässe herangeschleudert wird. Wird mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte Schwefelsäure mit Cyanamid zusammengebracht, so erhitzt sich die Mischung alsbald und kommt in lebhaftes Kochen, das Thermometer steigt dabei auf gegen 130°, schon nach wenigen Minuten ist die Reaktion beendet. Hatte man zu einem Ueberschusse von Cyanamid verhältnissmässig wenig Schwefelsäure zugesetzt, so scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit ein weisser amorpher Niederschlag ab, dessen Analyse zu der Formel des Am-

¹⁾ Diese Ber. III. 265.

melids führte; gleichzeitig ist Ammoniumsulfat gebildet. Die Zersetzung erfolgt also nach der Gleichung:



Allein nur ein verhältnismässig kleiner Theil des Cyanamids zersetzt sich in der angegebenen Weise und diese Zersetzung findet gar nicht oder kaum merkbar statt, wenn man von vornherein einen Ueberschuss von Schwefelsäure anwendet. In beiden Fällen geht bei weitem der grössere Theil des Cyanamids in Harnstoff über; neben diesem werden stets wechselnde Mengen Dicyandiamid gebildet, das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol abgetrennt wird. Die Analyse des oxalsauren Salzes der gereinigten Substanz entspricht den vom oxalsauren Harnstoff verlangten Werthen:

	Versuch.	Für $(\text{COH}_2\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ berechnet.
C	23.1	22.9
H	5.6	4.8
N	26.9	26.7

Die Oxalsäurebestimmung ergab:

Versuch.	Theorie.
41.9	42.3 pCt.

Der Schmelzpunkt der reinen Substanz, sowie ihre Krystallform und die der salpetersauren Verbindung waren mit denen des Harnstoffs vollkommen übereinstimmend. Sind dem Harnstoff aber auch nur so geringe Mengen von Dicyandiamidin beigemischt, dass die Verunreinigung durch die Analyse kaum nachgewiesen werden kann, so ist die Erkennung desselben als Harnstoff, wenn nicht geradezu unmöglich, so doch im höchsten Grade erschwert. Eine solche Substanz krystallisirt dann in runden, kugligen Drüsen, die salpetersaure und oxalsaure Verbindung sind in ihrem Habitus von den Formen der reinen Harnstoffverbindungen vollkommen verschieden. Die Schmelzpunkte solcher Gemenge wurden von 90--110° gefunden. Diese bedeutenden Abweichungen von den Eigenschaften des Harnstoffs konnten leicht zu einer Täuschung, dass man es mit einer vom Harnstoff verschiedenen mit ihm isomeren Substanz zu thun habe, Veranlassung geben.

Verdünnte etwa 5procentige Schwefelsäure bewirkt dieselbe Umwandlung des Cyanamids, wie die concentrirtere Säure, jedoch erst nach längerer Zeit, und gleichzeitig scheint mehr Dicyandiamidin gebildet zu werden.

Ziemlich concentrirte Phosphorsäure mit Cyanamid zusammen gebracht, bewirkt ebenfalls eine sehr lebhafte Reaction, deren Producte dieselben sind, wie bei der Einwirkung der Schwefelsäure.

Viel resistenter zeigt sich das Cyanamid gegen concentrirte Salz-

säure. Erwärmt man eine Mischung beider schwach, so erwärmt sich die Flüssigkeit von selbst rasch weiter bis zum Kochen derselben. Die Reaktion ist nach einigen Minuten beendet. Untersucht man die Flüssigkeit, so findet man den grösseren Theil des Cyanamids unverändert, und erst nach längerem Kochen mit überschüssiger Salzsäure verschwindet dasselbe völlig aus der Lösung. Unter den Umwandlungsprodukten des Cyanamids findet sich aber dann hauptsächlich Dicyandiamidin, während Harnstoff nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte, obwohl es wahrscheinlich ist, dass auch hier Harnstoff, wenn auch in geringerer Menge, gebildet wurde.

Nach der leichten Umwandlung des Cyanamids in Harnstoff durch concentrirte Säuren konnte es wahrscheinlich erscheinen, dass dasselbe mit Säureanhydriden sich direkt zu zweifach substituirten Harnstoffen vereinigen würde; allein ein mit Essigsäureanhydrid und Cyanamid in dieser Richtung angestellter Versuch ergab ein entschieden negatives Resultat.

Die Einwirkung der verschiedensten Alkalien in verdünnten Lösungen auf das Cyanamid ist ganz dieselbe, wie die einer geringen Menge von Ammoniak oder von heissem Wasser; sie bewirken immer den Uebergang des Cyanamids in Dicyandiamid; concentrirtere Lösungen von Alkalien veranlassen in der Kälte dieselbe Umsetzung, bei höherer Temperatur wirken sie zersetzend auf das Cyanamid.

Wasser, für sich allein, addirt sich nie zu Cyanamid, weder in ätherischer noch wässriger Lösung, selbst nach monatelangem Stehen nicht; wenn hierbei eine Veränderung des Cyanamids geschieht, so ist diese, was namentlich in der wässrigen Lösung nach einiger Zeit immer geschieht, die Umwandlung des Cyanamids in Dicyandiamid.

In ganz anderer Weise, wie das Wasser wirkt Schwefelwasserstoff auf Cyanamid ein. Leitet man getrockneten Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Cyanamid in wasserfreiem Aether, so trübt sich die Flüssigkeit bald, und nach kurzer Zeit scheidet sich eine Menge feiner, glänzender Krystalle ab, die sich so lange vermehrt, als die Flüssigkeit überhaupt noch erheblich nach Schwefelwasserstoff riecht; nach dem Abfiltriren und einmaligem Auswaschen mit kaltem Alkohol stellen die Krystalle eine reine Substanz dar, die identisch ist mit Reynold's Sulfoharnstoff. Eine Schwefelbestimmung ergab:

Versuch	Theorie
41.7	42.1 pCt.

Der Schmelzpunkt wurde zu 151° gefunden, der des Sulfoharnstoffs ist von Reynold angegeben zu 149°. Beim Erhitzen mit Wasser auf höhere Temperatur geht die Verbindung über in Sulfocyanammonium, zeigt also ganz das Verhalten des Sulfoharnstoffs.

Entschwefelung des Sulfoharnstoffs. Die leichte Bildung von Sulfoharnstoff aus Cyanamid und Schwefelwasserstoff, die fast quantitativ vor sich geht, liess es wahrscheinlich erscheinen, dass beim Entschwefeln des Sulfoharnstoffs unter geeigneten Bedingungen auch wieder Cyanamid erhalten werden kann. Reynold¹⁾, der Entdecker des Sulfoharnstoffs, hat bekanntlich angegeben, dass er beim Entschwefeln desselben gewöhnlichen Harnstoff erhalten habe; von Hofmann wurde diese Angabe dahin berichtigt, dass dabei das dem Cyanamid polymere Dicyandiamid gebildet werde. In letzteres wandelt sich das Cyanamid leicht um unter folgenden Bedingungen: 1. Bei längerer Berührung mit Wasser, 2. bei höherer Temperatur, 3. bei Gegenwart von Alkalien. Vermeidet man aber diese Bedingungen bei der Entschwefelung des Sulfoharnstoffs, so geht derselbe auch vollständig in Cyanamid über. Frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Quecksilberoxyd, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt wurden, um die letzten Spuren von zurückgebliebenem Alkali zu binden, wurde mit alkoholischer Lösung von Sulfoharnstoff geschüttelt; dabei tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur Entschwefelung ein, die nach kurzer Zeit vollendet ist. Die nun abfiltrirte Flüssigkeit enthält nur Cyanamid, das durch Darstellung der charakteristischen gelben Silbercyanamid- und der braunschwarzen Kupfercyanamid-Verbindung identificirt wurde. Mit diesem Nachweise sind nun die Vorgänge beim Entschwefeln des Sulfoharnstoffs und der einfach substituirten Sulfoharnstoffe als vollkommen identisch anzusehen. Von dem Aethylsulfoharnstoff hat bereits Hofmann vor einiger Zeit nachgewiesen, dass das direkte Entschwefelungsprodukt desselben ein substituirtes Cyanamid ist, das sich weiter allerdings in anderer Weise umlagert, als das Cyanamid; die substituirten Cyanamide sind ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, womit sie in die entsprechenden Melamine übergehen, während das Cyanamid in wässriger Lösung, insbesondere beim Verdunsten derselben, immer nur in Dicyandiamid sich umwandeln kann.

Der Gedanke, substituirte Harnstoffe durch Addition von Cyanamid zu Schwefeläthyl und Mercaptan darzustellen, lag nun nahe; aber auffallenderweise konnten keine Vereinigungen dieser Körper mit Cyanamid erzielt werden.

Dagegen vereinigen sich Thiosäuren unter energischer Reaction mit Cyanamid; die dadurch gebildeten Schwefelharnstoffe werde ich in Kurzem ausführlicher beschreiben.

Während aus Cyanamid bei Einwirkung von Alkalien nie Harnstoff erhalten wurde, wird solcher aus einem Derivate des Cyanamids, dem Guanidin, bei Behandlung mit Barytwasser mit Leichtigkeit er-

¹⁾ Diese Ber. II, 8. 44.

halten. Die Constatirung dieser Thatsache ist, obwohl Analogien für dieselbe schon vorliegen, von Wichtigkeit für die Constitution des Kreatins und scheint bis jetzt nicht ausgeführt zu sein.

377. F. Baumstark: Cholsäure und Proteinverbindungen.

(Eingegangen am 30. November.)

In meiner ersten Mittheilung über die Constitution der Cholsäure¹⁾ hatte ich die Hoffnung ausgesprochen, durch Untersuchung der Producte der trockenen Destillation eines cholsauren Salzes mit überschüssigem Alkali Aufschluss zu erhalten über den Kern der Cholsäure. Der Verlauf dieser Untersuchung hat mir gezeigt, dass sie an denselben Schwierigkeiten leidet, wie jede Bearbeitung der Cholsäure; zugleich bin ich aber zu Beobachtungen gelangt, welche erstens meine Voraussetzung in Bezug auf die Lösung der Frage über die Constitution der Cholsäure zu rechtfertigen scheinen und zweitens in Verbindung mit dem Vorkommen des von mir gefundenen neuen Harnbestandtheiles²⁾ und in Verbindung mit Beobachtungen, die ich über Bildung der Hippursäure im Organismus der Menschen und Fleischfresser gemacht, mich veranlassen, schon jetzt eine Mittheilung zu machen. In Bezug auf die ursprüngliche Frage stehe ich noch am Anfang ihrer Lösung; doch werden meine bisherigen Beobachtungen nicht ohne Interesse sein, weil sie vielleicht den Anstoss zur Lösung einiger der wichtigsten chemischen und physiologischen Probleme, nämlich über Constitution der Cholsäure und der Eiweissstoffe und über das Verhältniss beider zu einander bei dem Process der Verdauung im thierischen Organismus, geben werden.

Nachdem ich bei der Untersuchung der Produkte der trockenen Destillation der Cholsäure wiederholt auf eine Verbindung mit allen Reactionen des Phenylalkohols gestossen war, ohne dieselbe doch fixiren zu können, suchte ich im icterischen Harn der Fleischfresser nach ähnlichen Verbindungen, wie sie sich im normalen Kuhharn finden, Phenylsäure, Taurylsäure u. s. w. An deren Stelle aber fand ich bedeutende Vermehrung der Hippursäure³⁾, jedoch nur dann, wenn eine wirkliche krankhafte Gallenbildung stattfand, nicht dann, wenn einfache Stauung der Galle durch Steinbildung vorhanden.

Dieser Befund veranlasste mich, eine Combination zwischen Cholsäure- und Hippursäure-Bildung und Eiweissverdauung (als dem einzigen Nahrungstoffe, in welchem mit Sicherheit ein aromatischer

¹⁾ Diese Berichte VI, 1185.

²⁾ Diese Berichte VI, 883.

³⁾ Berliner klinische Wochenschrift 1872, No. 55.

Kern nachzuweisen) zu versuchen und nach Kühne's Vorgang die Hippursäurebildung an die Stelle der Gallenbildung d. h. in die Leber zu verlegen und sie als eine gewissermassen verunglückte Gallenbildung beim Fleischfresser zu bezeichnen.

Dann fand ich im icterischen Harn eine Verbindung, die ich nach allen von mir bis jetzt studirten Zersetzungen als ein Homologes des gewöhnlichen Harnstoffes, als das Diamid der Fleischmilchsäure oder den Harnstoff der Fleischmilchsäure auffassen muss. Im normalen Harn ist diese Verbindung auch vorhanden, doch nur in sehr geringer Menge; ebenso habe ich aus dem von mir untersuchten Harn eines in Folge von Gallensteinen Icterischen nur wenig gewonnen.

Also nach meinen bisherigen Beobachtungen stellt sich das Resultat so: Bei mangelhafter Gallenbildung (Hippursäurebildung) zeigt sich nur mangelhafter Abbau der Eiweissverbindungen. Das Diamid der Fleischmilchsäure ist doch offenbar nur ein nicht ganz abgebautes Diamid der Kohlensäure.

Drittens gaben mir die Destillationsprodukte der cholsauren Salze mit überschüssigem Alkali folgendes Resultat. Es wurde erhalten ein zähflüssiges Oel von neutraler Reaction. Der fractionirten Destillation unterworfen ging ein Theil schon unter 180° über, während das letzte Destillat erst fast bei Rothgluth gewonnen wurde, indem wenig Kohle in der Retorte zurückblieb. Einzelne Temperaturgrade markirten sich: 150° , 190° , 280° , ohne dass bis jetzt durch fortgesetzte Fractionirung ein Resultat erzielt werden konnte. Die Antheile von niederem Siedepunkt zeigten einen angenehmen aromatischen Geruch und hielten sich unverändert an der Luft, während die von höherem Siedepunkte geruchlos waren und in kürzester Zeit verharzten. Alle bis jetzt gemachten Analysen sprachen für sauerstofffreie Verbindungen.

Eine Erscheinung ist aber im höchsten Grade interessant: Alle Fractionirungen zeigen die Pettenkofer'sche Gallen-Reaction mit Zucker und Schwefelsäure in vollendetem Masse, dieselbe Reaction wie die reine Cholsäure, die niederen Glieder sofort beim Erwärmen auf $60-70^{\circ}$, die höheren später. Dagegen hält sich die Farbenreaction bei allen besser als bei der Cholsäure, mehrere Tage.

Die Eiweissverbindungen zeigen dieselbe Reaction, wie die Cholsäure und deren Zersetzungsprodukte.

Mein Schluss ist nun folgender: Wir finden den Bestandtheil der Eiweisskörper, der die Pettenkofer'sche Reaction bedingt, in der Cholsäure wieder.

Ebenso gut wie der Kern der Cholsäure, ohne die Reactionsfähigkeit auf Zucker und Schwefelsäure zu verlieren, die trockene Destillation mit überschüssigem Alkali verträgt, ebenso wird diese

Reactionsfähigkeit auch dem Kerne der Proteinverbindungen auf dem Wege der Verdauung bleiben, wenn sie zu Cholsäure werden. (Zwischen Eiweissverdauung und Gallenbildung muss ein sehr enger Zusammenhang vorhanden sein.)

Ist dies aber der Fall, dann werden wir durch das Studium der von mir in Angriff genommenen Cholsäurederivate und durch ähnliche Zersetzungen der Proteinverbindungen dahin gelangen, uns über den stabilsten Kern der letzteren Kenntnisse zu verschaffen.

Dahin zielende Versuche danke ich sofort in Angriff zu nehmen.

Greifswald, den 28. November 1878.

Chemisches Universitäts-Laboratorium.

378. F. Wreden: Ueber Hexahydroisoxylol.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 1. December.)

Dieser Kohlenwasserstoff wurde aus reinem Isoxylol¹⁾ durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor in der von mir beschriebenen Weise (D. Ber. V, 608) bereitet; nur wurden abweichend 10 Vol. Säure auf 1 Vol. Isoxylol angewandt, sowie zweimal 24 Stunden bis 280° erhitzt. Das ölige Product aus den zugeschmolzenen Röhren wurde mit schwacher Natronlauge und Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und mit Natrium bei 150° behandelt. Bei der Destillation über frischem Natrium ging der Kohlenwasserstoff fast vollständig bei 115—120° über. Die folgenden analytischen Data lassen ihm die Formel C_8H_{16} zukommen.

0.2098 Gr. Sub. gaben 0.6574 Gr. CO_2 und 0.2756 Gr. H_2O , entsprechend 85.45 pCt. C und 14.60 pCt. H (ber. für C_8H_{16} 85.69 pCt. C und 14.31 pCt. H).

Gef. Dampfdichte 3.75 (ber. 3.87).

Sp. Gewicht 0.777 (0°).

Ausbeute 80 pCt. vom angewandten Isoxylol.

Mit Brom oder englischer Schwefelsäure zusammengebracht, verhält sich das Hexahydroisoxylol wie ein Grenzkohlenwasserstoff.

Zum Vergleich wurde derselbe Kohlenwasserstoff aus Camphersäure von Neuem dargestellt (Zachr. f. Ch. 14, 99). Camphersäure (1 Gwth.) wurde mit bei 0° rauchender Jodwasserstoffsäure (12 Gwth.) zweimal 24 Stunden bei 280° erhitzt, das ölige Product

¹⁾ Zur Darstellung desselben wurde von der Fabrik von H. Kahlbaum in Berlin bezogenes Xylol verwandt, dessen Qualität bei der Vorprüfung Nichts zu wünschen übrig liess.

mit englischer Schwefelsäure in der Kälte behandelt, gewaschen, getrocknet, mit Natrium bei 160° erhitzt und destillirt; fast Alles ging bei $115-120^{\circ}$ über, Ausbeute 50 pCt. der verbrauchten Camphersäure. Eine Verbrennung lieferte folgende Resultate:

0.1872 Gr. Sub. gaben 0.585 Gr. CO_2 und 0.2398 Gr. H_2O , entsprechend 85.23 pCt. C und 14.23 pCt. H.

Wird dieser Kohlenwasserstoff einer erneuten Einwirkung von 7 Gwth. Jodwasserstoffsäure (sp. Gew. 2.0) unter den erwähnten Bedingungen unterworfen, so erhält man ihn scheinbar unverändert wieder, wie folgende analytische Data zeigen:

0.2573 Gr. Sub. gaben 0.8025 Gr. CO_2 und 0.3286 Gr. H_2O , entsprechend 85.06 pCt. C und 14.19 pCt. H.

0.1022 Gr. Sub. gaben 0.3195 Gr. CO_2 und 0.1324 Gr. H_2O , entsprechend 85.26 pCt. C und 14.39 pCt. H.

Das sp. Gewicht wurde übereinstimmend mit der früheren Angabe (l. c.) zu $0.784(0^{\circ})$ gefunden.

Aus der atmosphärischen Luft absorbt dieser Kohlenwasserstoff keinen Sauerstoff, wodurch er sich vom Tetrahydroisoxylol unterscheidet.

Die obigen analytischen Daten zeigen, wie genau die Zusammensetzung dieses Kohlenwasserstoffs der Formel C_8H_{16} entspricht, gleichviel, ob man vom Isoxylol oder von der Camphersäure ausgeht. Dass der in letzterem Falle erhaltene Kohlenwasserstoff ein Gemenge isomerer Körper vorstellt, ist sehr wahrscheinlich, wenn man die sp. Gewichte in Betracht zieht, sowie das Verhalten von C_8H_{14} aus Camphersäure bei der Oxydation mit schwacher Chromsäuremischung (d. Ber. V, 765). Von den übrigen Kohlenwasserstoffen derselben Reihe mit weniger Wasserstoff im Molekül kann C_8H_{16} durch englische Schwefelsäure befreit werden, nicht aber von dem Grenzkohlenwasserstoff C_8H_{18} , mit welchem er viele übereinstimmende Eigenschaften besitzt. Merkwürdigerweise wird von letzterem nach dem angegebenen Verfahren, nach den Analysen zu urtheilen, selbst keine Spur erhalten; im Gegentheil, wie oben gezeigt worden ist, widersteht C_8H_{16} scheinbar weiterer reducirender Einwirkung von Jodwasserstoffsäure unter den angeführten Bedingungen. Doch ist letzteres Verhältniss bloß ein scheinbares; denn für das Isoxylol habe ich nachgewiesen (d. Ber. V. 608), dass es bei Einwirkung von Jodwasserstoff mit rothem Phosphor, wenn die Mischung 24 Stunden lang nicht über 240° erhitzt wird, ein Gemenge von C_8H_{16} mit C_8H_{18} liefert. Andererseits giebt Berthelot (Bull. Soc. ch. Par. 1869, Févr., 106) an, er habe nach 24-stündiger Einwirkung eines grossen Ueberschusses von Jodwasserstoffsäure derselben Stärke (60 Gwth.) bei 270° auf Camphersäure nur den bei $118-120^{\circ}$ siedenden Grenzkohlenwasserstoff C_8H_{18} erhalten. Vergleicht man die beiderseitigen Angaben,

so stellt sich heraus, dass bei derselben Temperatur von 280° Campher- und Jodwasserstoff-Säure den Kohlenwasserstoff C_8H_{16} rein liefern, wenn von letzterer 12 oder 16 Gwth. auf 1 Gwth. ersterer genommen werden und die Einwirkung zweimal 24 Stunden unterhalten wird — oder C_8H_{18} , wenn 60 Gwth. Jodwasserstoffsäure 24 Stunden auf 1 Gwth. Camphersäure einwirken. Man wird daher annehmen müssen, um die Abwesenheit einer Beimengung von C_8H_{16} in dem oben beschriebenen Kohlenwasserstoff C_8H_{16} zu erklären, dass bei Gegenwart geringerer Quantitäten von Jodwasserstoffsäure der Grenzkohlenwasserstoff C_8H_{18} von dem bei der Reaction ausgeschiedenen Jod zu C_8H_{16} zurückoxydirt wird.

Die Schwierigkeit, mit welcher sich die Kohlenwasserstoffe aus Camphersäure in grösseren Quantitäten darstellen lassen, sowie andere unvorhergesehene Umstände haben mich am Abschluss meiner Untersuchungen über die Camphersäure zeitweilig verhindert; doch habe ich dieselben gegenwärtig wieder aufgenommen. In einer vorläufigen Notiz in diesen Berichten (V, 765) bezeichne ich die Camphersäure als Tetrahydroisoxylol-Bicarbonensäure, ohne weiter auf die Isomerieverhältnisse derselben einzugehen. Da die von mir ausgesprochene Ansicht mit den gegenwärtig herrschenden über die Constitution des gewöhnlichen Camphers nicht in Einklang zu bringen ist, worauf verschiedenerseits hingewiesen worden ist, so seien mir bis Abschluss des factischen Theiles der Untersuchungen folgende erläuternde Bemerkungen gestattet.

Als Camphersäure werden gegenwärtig 5 isomere Körper bezeichnet, von welchen die Mesosäure, sowie die unlösliche Säure von Chautard (Chem. Centralbl. 1868, 858) ein von der Rechtsäure so abweichendes Verhalten zeigen, dass deren Verhältnisse zum gewöhnlichen Campher vollkommen unaufgeklärt bleibt¹⁾. Sie müssen anders constituirt, als die gewöhnliche Camphersäure sein.

Destillirt man camphersaures Kupferoxyd, so erhält man bekannterweise den bei 105° siedenden Kohlenwasserstoff C_8H_{14} ; erhitzt man Camphersäure mit Jod-, Chlorwasserstoffsäure (oder bei entsprechenden Zersetzungen der Camphersäure), so erhält man das bei 119° siedende isomere Gemenge C_8H_{14} , welches zur Hälfte aus Tetrahydroisoxylol besteht. Diese Thatsachen geben der Vermuthung Raum, es entspreche

¹⁾ Bestiglich der Mesosäure muss ich bemerken, dass ich dieselbe anfänglich für eine Hydrocamphersäure gehalten habe; diese Annahme habe ich aber darauf berichtigt (Jour. d. Russ. Ch. Ges. III. 385), indem ich in wörtlicher Uebersetzung sage: „in der vorläufigen Mittheilung (Jour. d. Russ. Ch. Ges. 1870, 180) ist diese Säure irrtümlich als Hydrocamphersäure bezeichnet.“ H. Kachler's chronologische Zusammenstellung meiner bestiglichen Angaben (Ann. Ch. Pharm. 169, 197) glaube ich daher mit Stillschweigen übergangen zu dürfen.

der bei 105° siedende Kohlenwasserstoff C_9H_{14} der gewöhnlichen Camphersäure, während das Tetrahydroisoxylol einer von den inactiven Säuren entsprechen wird, wahrscheinlich der Mesosäure, um so mehr, als die erwähnten Reagentien, welche die Camphersäure bis zum Kohlenwasserstoff zersetzen, bei gelinderer Einwirkung dieselbe in die inactive Mesosäure überführen, welche auch von Kachler (Ann. Ch. Pharm. 169, 179) bei Einwirkung von englischer Schwefelsäure, sowie von Jungfleisch (d. Ber. VI, 268) beim Erhitzen von Rechtscamphersäure mit Wasser auf 170° dargestellt worden ist¹⁾. Wie demnach drei isomere Camphersäuren von wesentlich verschiedenem Verhalten bekannt sind, so tritt auch der Kohlenwasserstoff C_9H_{14} aus Camphersäure zum wenigsten in drei wohl zu unterscheidenden Formen auf. Die chemische Isomerie der Säuren findet in diesem Umstände eine genügende Erklärung; zugleich folgt aus demselben, dass die Tetrahydroisoxylolcamphersäure in einem bis jetzt noch nicht aufgeklärten complicirten Verhältniss zum Methylpropyl- oder Rechtscampher stehen kann, dass Schlüsse über die Constitution desselben für die inactiven Camphersäuren nicht massgebend zu sein brauchen.

Warschau, Universitätslaboratorium den 12./24. October.

Correspondenzen.

379. R. Gerstl: Die Chemie auf der 43. Versammlung der British Association in Bradford.

[Schluss.]

Der Eröffnungsvortrag des Vorsitzenden der chemischen Section, Dr. Russel's, war der Hauptsache nach ein in interessanter Weise dargelegter historischer Rückblick auf all' die Arbeiten, die schliesslich durch Graebe und Liebermann auf die Ausbildung der künstlichen Alizarinbildung hinauliefen.

Gleichzeitig wurde auch Liebig's gedacht, und es wurde besonders das Verhältniss desselben zur Brit. Assoc. und jener Arbeiten Erwähnung gethan, die von ihm zu den Versammlungen dieses Vereins beigesteuert worden sind. Zweimal war er persönlich zugegen. Das erste Mal war es 1837 in Liverpool, wo er seine Arbeit über die Zersetzungsprodukte der Harnsäure und die von ihm in Gemeinschaft mit Wöhler gemachte Entdeckung der künstlichen Bildung jener Säure vorbrachte. Es war auf diesem Meeting, dass er aufgefordert ward, einen Bericht über den Stand der derzeitigen Kenntnisse

¹⁾ Diese Ansichten sind von mir im Märzheft 1878 des Journ. d. Russ. Ch. Ges. (S. 98) entwickelt worden.

der isomeren Körper, und einen über die organische Chemie und organische Analyse zu geben. Dem ersten Ansuchen — obzwar mehrmals wiederholt — hat er nicht entsprochen; die letztere Aufforderung hat er 1840 mit seiner „Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie“ — welches Werk er der Association widmete, und dessen Schlusskapitel (über Gifte und Miasmen) auf der Versammlung in Glasgow im Auszuge mitgetheilt wurde — theilweise beantwortet. Auf der Versammlung zu Manchester 1842, wo Dalton den Vorsitz in der chemischen Section führte, las Dr. Playfair einen Auszug von Liebig's Bericht „Ueber die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie“; das Original mag als zweiter Theil des Berichtes über den Stand der Kenntnisse der organischen Chemie betrachtet werden. Die *British Association* nimmt daher in Anspruch, einen nicht unbedeutenden Einfluss auf Liebig's schöpferische Thätigkeit ausgeübt zu haben. In dem vorhergehenden Jahre (1841) kam ein Brief Liebig's zur Verlesung, worin er die „ausgezeichnete Methode“ von Will und Varrentrapp zur Bestimmung des Stickstoffs mittheilte. Das zweite Mal erschien Liebig in Glasgow, 1855, wo er eine kurze Notiz über Fulminursäure vorbrachte und einige Bemerkungen über den Gebrauch von Kalkwasser bei der Brodbereitung machte.

Von den zum Vortrage gekommenen Berichten und Mittheilungen können nur einige wenige interessant genannt werden. Ich will nichtedestoweniger aller mit einigen Worten gedenken.

Gladstone und Wright berichteten über chemische Constitution und optische Eigenschaften flüchtiger Oele. Es war dies ein Resumé der im laufenden Jahre erlangten Resultate und braucht hier nicht wiedergegeben zu werden, da die hierauf bezüglichen verschiedenen Mittheilungen ihrer Zeit in den Londoner Briefen Erwähnung fanden.

Dr. Gladstone's kurze Mittheilung über schwarze metallische Niederschläge schloss sich an frühere, gleichfalls in diesen Blättern sich vorfindende Mittheilungen an. Taucht man ein Stück Zink in eine Lösung von Kupfervitriol, so erhält man zuerst einen schwarzen Ueberzug von Kupfer; auf diesen schlägt sich dann eine schwarze Schicht von Zink nieder — wie dies von Dr. Russell beobachtet wurde — welche sich mehr oder weniger oxydirt, wenn alles Kupfervitriol aus der Lösung fort ist.

W. H. Pike hatte seine im Jahrg. VI, S. 1104 dieser „Berichte“ erschienene Arbeit über mehrere Homologe der Oxalursäure eingesandt

Prof. Schafarik aus Prag gab die Structurformeln einiger von jenen natürlichen Silicaten, die Chlor und Fluor als wesentlichen Bestandtheil enthalten. Verfasser sieht selbe als Kieselwasserstoffsäuren an, in denen einige Wasserstoffatome bloss durch Metalle, andere durch mehr-

werthige, durch Chlor oder Fluor nur theilweise gesättigte Metalle ersetzt wären. In einigen Fällen (Topas) sind die graphischen Darstellungen der Formeln sehr einfach; in anderen (Turmalin) erschienen sie wohl sehr complicirt, liessen sich aber durch wiederholte Gruppierung gewisser fundamentaler Moleküle zu grösserer Einfachheit reduciren. Professor Schaffarik beschäftigt sich mit Experimenten, die diesen theoretischen Speculationen mehr Realität verleihen sollen.

Hr. Tribe beschrieb ein Fläschchen zur Bestimmung des spec. Gew. von Flüssigkeiten, welche vor längerer Berührung mit der Luft bewahrt werden müssen. Es ist eine Modifikation des Regnault'schen, und besteht die Verbesserung in der Graduierung des Halses mit so vielen Strichen, als auf selbem Platz finden. Sind die Volumina für Wasser bis zu jedem Grade bestimmt worden, so braucht man die zu bestimmende Flüssigkeit nur so einzufüllen, dass sie an einen Theilstrich reiche und kann nachher sogleich den Stöpsel einsetzen. Diese Einrichtung hat den ferneren Vortheil, dass man die Substanz auf Normaltemperatur erhöhen oder erniedrigen kann, ohne den Flascheninhalt zu vermindern oder vermehren zu müssen.

Hr. A. H. Allen sprach über die Schwierigkeit einer guten commerciellen Analyse von Thee, behufs Entdeckung von Verfälschungen. Im Ganzen genommen, glaubt er, dass die Gegenwart normaler Mengen von Tannin und Gummi massgebend für die Reinheit einer Theesorte wäre. Wenigstens bewährt sich dies in Bezug auf bereits extrahirten und wieder getrockneten Thee, in welchem die genannten Bestandtheile sich sehr verringert zeigen: Freilich könnten diese Mängel durch Zusatz von Catechu und Schlehenblättern verdeckt werden. Mineralische Beimengungen wären natürlich leichter nachzuweisen.

Zur Bestimmung des Handelswerthes von Anthracen schlagen Dr. Paul und A. J. Cowley vor, das Anthrachinon zu schätzen, welches aus einem Muster durch Oxydation mittelst einer Lösung von Chromsäureanhydrid in Eisessig erhalten werden kann. Die Untersucher fanden, dass 178 Theile gutes Anthracen 208 Theile Anthrachinon lieferten, doch könnten sie nicht mit Bestimmtheit sagen, ob die von ihnen gebrauchte Probe absolut reines Anthracen gewesen wäre¹⁾.

Dr. Wright resumirte seine im Laufe des Jahres ausgeführten Arbeiten über Codein- und Morphin-Abkömmlinge; dieselben sind vollständig in den „Berichten“ erschienen.

Professor Crum-Brown hat durch Vermischen von Bromessigsäure mit Methylsulfid eine aus je 1 Molekül dieser Körper bestehende weisse krystallinische Verbindung erhalten.

Hr. J. Spiller fand, dass der Rückstand, der sich bei der Darstellung von Anilin aus Nitrobenzol nach Béchamp's Methode er-

¹⁾ Vgl. hierzu die Mittheilung von E. Luck in diesem Hefte (S. 1847).

gibt, nach Befreiung vom überschüssigen Eisen magnetisches Eisenoxyd ist. Die Analyse zeigte, dass es dem natürlichen, in Cornwall und Dannemora vorkommenden, Magnetisenerze analog ist, wie aus den folgenden Zahlen ersichtlich:

Getrocknet bei 110° C.	
Eisenoxyd	67.00
Eisenoxydul	30.05
Graphit	1.23
Kieselsäure	0.78
Phosphorsäure	0.62
Schwefel und Mangan	Spuren
	99.68

Die HH. Vernon Harcourt und Fison beschrieben einen continuirlichen Process zur Reinigung des Leuchtgases und zur Gewinnung von Schwefel und Ammoniaksalzen. Die ziemlich allgemein übliche Methode, den Schwefelwasserstoff des Gases durch Eisenoxyd zu zersetzen, heisst wohl continuirlich, ist es aber in Wirklichkeit nicht; denn nach 20 bis 30 Aussetzungen an die Luft — behufs Reoxydation des Schwefeleisens, wird die Reinigungsmasse durch Ansammlung von Schwefel inactiv. Scheidet man aus diesem Material den Schwefel durch Sublimiren ab, oder röstet man es gar wie Pyrite, so ist das resultirende Eisenoxyd unbrauchbar zur Gasreinigung. Im neuen Verfahren handelt es sich um eine Veränderung in der Behandlung des Schwefeleisens. Dieses wird nach dem Ausbreiten an der Luft mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd befeuchtet, und sobald sich etwas Oxyd gebildet hat, wird es fortgeschafft und mit Wasser ausgelaugt. Dieser Auszug, der verschiedene Ammonsalze¹⁾ enthält, wird mit einem geringen Ueberschusse von Schwefelsäure versetzt und eingedampft; er liefert nahezu reines schwefelsaures Ammoniak. Der Laugenrückstand wird mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, die das Oxyd löst und den Schwefel zurücklässt. Das gebildete Eisensalz geht wieder in die Reinigungsgefässe.

Hr. J. Dewar sprach über die Möglichkeit, hohe Temperaturen photometrisch zu messen. Redner nimmt mit Bequerel an, dass die Intensität des Lichtes eine Function der Wärme sei und fügt seinerseits hinzu, dass seinen eigenen Experimenten zufolge diese Function für Temperaturen über 1000 Grad eine Parabel sei, d. h., dass die Temperatur mit dem Quadrate der Lichtintensität zunimmt. Es wurden ferner von Hrn. Dewar Versuche gemacht, hohe

¹⁾ Gebildet in den Reinigungsgefässen durch Reaction von Ammoniak auf schwefelsaures Eisenoxyd.

Temperaturen durch die Menge der dieselben begleitenden strahlenden Wärme zu messen.

Professor G. C. Foster berichtete über die Resultate der durch ein Comité ausgeführten Versuche über die Verlässlichkeit von Siemen's Pyrometer. Die Arbeiten beschränkten sich auf die Entscheidung der Frage, ob die Platinspirale vor und nach starkem Erhitzen gleichen elektrischen Widerstand zeige. Ein Pyrometer, dessen elektrische Widerstandsfähigkeit bei 10° C. 9.920 B. A. (*Brit. Assoc.*) Einheiten betrug, zeigte nach zweimaligem Erhitzen auf Rothgluth bei derselben Temperatur 10.462 Einheiten Widerstand. Professor Williamson schreibt dies der chemischen Veränderung zu, welche das Platin durch die Kieselsäure der Porzellanwelle, um welche der Draht gewickelt ist, erleidet. Es ist wahrscheinlich, dass nach den ersten Erhitzungen keine weiteren Veränderungen in der Widerstandsfähigkeit der Spirale sich zeigen werden. Das Comité denkt dies durch künftige Experimente zu bestimmen.

Der Bericht der Commission über die Verwerthung der Cloakenstoffe enthielt im Wesentlichen frühere Angaben¹⁾ bestätigende Beobachtungsergebnisse. Zwei neue Thatsachen verdienen übrigens hervorgehoben zu werden: Der Boden der Versuchstation bei Romford zeigt eine bedeutende Zunahme von Stickstoff und Phosphorsäure, und die Cloakenwasser grösserer Städte (Küchen- und Waschwasser mitgerechnet) führen per Individuum 13 bis 14 Pfund Stickstoff jährlich ab.

Zwei längere Abhandlungen, die eine über Abflusswässer von Fabrikstädten, die andere über Cloakenwesen Bradford's können eben nur erwähnt werden.

Von den üblichen grossen Abendvorlesungen war eine von Dr. Siemens über Heizmaterial, speciell für die Arbeiterklasse, eine andere von Professor Clerk-Maxwell über „Moleküle“ Beide waren, jede in ihrer Art, ausgezeichnet und gestatten, ohne Verlust für das Verständniss, keine abgekürzte Wiedergabe.

¹⁾ Siehe die Berichte über die *Brit. Assoc. Meetings* 1870, 1871 und 1872 in diesen „Berichten“.

380. Die Chemie auf der 46. Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte zu Wiesbaden.

Von **W. Flight, A. Mayer, Michaelis und Oppenheim.**

(Eingegangen am 21. November.)

Am 18. September ward die diesjährige Naturforscherversammlung eröffnet unter ungewöhnlich günstigen Auspicien für die Chemiker, welche wie üblich in grosser Anzahl und mit zahlreichen Mittheilungen an derselben Theil nahmen. War doch Präsident der Genossenschaft in diesem Jahre der Meister der Analyse, der Begründer und Leiter des Chemischen Laboratoriums zu Wiesbaden, welches vor Kurzem seine 25jährige Existenz gefeiert hatte.

Mit warmen patriotischen Worten eröffnete Hr. Fresenius die Versammlung und noch einmal an anderer Stelle, beim Mahle, welches die Chemiker vereinigte, sprach er seinen Fachgenossen ins Herz, indem er den wissenschaftlichen Frieden leben liess und sie aufforderte, dahin mitzuwirken, dass Misstöne aus den Discussionen der Chemiker verschwinden möchten, welche dieselben häufiger als wünschenswerth entstellt haben.

Möge es verstatet sein, ihm für seine Worte und für seine anstrengende Thätigkeit als Leiter jener erfolgreichen und schönen Festwoche auch an dieser Stelle Dank zu sagen. Seiner Rede in der Eröffnungssitzung folgte Hr. Neubauer mit einem gehaltreichen Vortrage über Justus von Liebig und dessen Bedeutung für die physiologische Chemie, ferner Hr. Oscar Schmidt, welcher mit seiner seither im Separatabdruck veröffentlichten Rede über die Anwendung der Descendenzlehre auf den Menschen die Freiheit deutscher Wissenschaft in spannender Weise darthat.

Darauf begann die Thätigkeit der Sectionen, welche folgendermaassen vertheilt waren: 1) Physik und Meteorologie, 2) Chemie und Pharmacie, 3) Agriculturchemie, 4) Mathematik und Astronomie, 5) Mineralogie, 6) Zoologie, 7) Botanik, 8) Anatomie und Physiologie, 9) Pathologie, 10—15) Medicin, Chirurgie und medicinische Specialfächer, 16) Oeffentliche Gesundheitspflege, 17) Anthropologie 18) Geographie.

Die Chemiker und die sie interessirenden Vorträge vertheilten sich somit auf mindestens vier verschiedene Sectionen. Während über die Mittheilungen der eigentlichen chemischen und der physikalischen Section gemeinsam die HH. Michaelis und Oppenheim berichten, haben die HH. Flight und A. Mayer das Wesentlichste aus den Sectionen für Mineralogie und Agriculturchemie zur Verfügung gestellt. Diese Theilung der Arbeit und das verspätete Erscheinen des Tagesberichts möge den verspäteten Druck dieses Berichtes entschuldigen.

VI/II/65

In der physikalischen Section war der Vortrag des Hrn. H. F. Weber über die specifische Wärme des Graphits und Diamants und des Kohlenstoffs in seinen Verbindungen von hohem chemischen Interesse. Da dieselbe im Tagesbericht nicht erschienen ist, kann die absolute Genauigkeit des folgenden Aussuges, namentlich der Zahlen, nicht verbürgt werden, insofern sie kurzen, während des Vortrages gemachten Notizen entnommen sind. Im Anschluss an seine Bestimmung der specifischen Wärme des Kohlenstoffs zwischen 0° und 100° (siehe diesen Bericht V, 303) hat Hr. Weber die specifische Wärme des Graphits und des Diamants jetzt zwischen den Grenzen 0° und 300° wie folgt bestimmt:

	0°	300°
Graphit	0.17	0.35
Diamant	0.10	0.28.

Die Zwischenwerthe sind hier ausgelassen.

Die Curven, welche die Zunahme der specifischen Wärme mit der Temperatur ausdrücken, nähern sich bei hohen Temperaturen einander, so dass sie (etwa bei dem Grade, bei welchem Diamant in Graphit übergeht) zusammentreffen. Sie nehmen so stark zu, dass man nicht bei einem Grenzwert von etwa 0.52 stehen bleiben kann, welcher der regelmässigen Atomwärme, 6, entspräche. Hieraus würde also folgen, dass das Atom des Kohlenstoffs bei hohen Temperaturen in kleinere Werthe zerfiel. Eine neue Richtung hat Hr. Weber eingeschlagen, indem er ferner zu bestimmen suchte, in welcher Form der Kohlenstoff in seinen Verbindungen, zunächst in der Kohlensäure, enthalten ist. Hr. Regnault hat für Kohlensäure die folgenden specifischen Wärmen gefunden, welche Hr. Weber auf constantes Volum umgerechnet hat:

	Bei constantem Volum.	Bei constantem Druck.
zwischen - 23° und + 7°	0.1843	0.1883
+ 15° - + 99°	0.2025	0.1565
+ 12° - + 214°	0.2169	0.1813.

Aus dieser Umrechnung ergibt sich, dass Regnault's Ansicht, die Veränderlichkeit hänge ab vom Druck, unrichtig ist. Da für den Sauerstoff nun die entsprechenden Zahlen bekannt sind, lässt sich aus denen der Kohlensäure ableiten, welche specifischen Wärmen der in ihr enthaltenen Koble entsprechen, und so ergibt sich, dass dieselben denen des Diamants gleich sind.

	Kohlenstoff in CO ₂ .	Diamant.
- 10°	0.0935	0.0953
+ 57°	0.1692	0.1579
158°.	0.2512	0.2391.

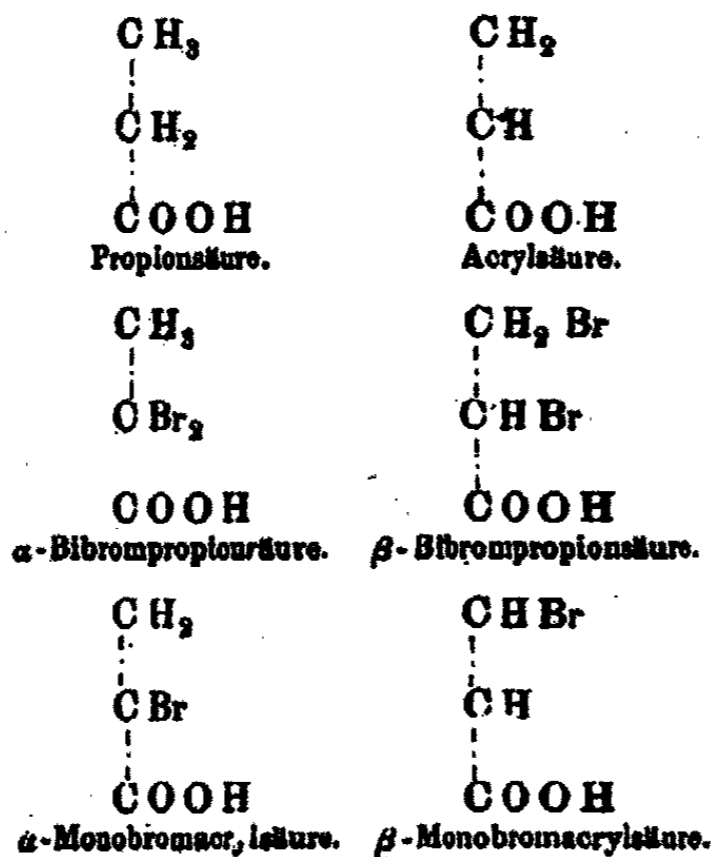
Die geringen Abweichungen in der zweiten und dritten Reihe wurden aus beginnender Dissociation abgeleitet.

Der Chemischen Section ward die Freude zu Theil, zu ihrem ersten Vorsitzenden Hrn. Löwig aus Breslau ernennen zu können. Derselbe verlas zunächst einige briefliche Mittheilungen, welche Hr. Tollens aus Göttingen an die Section gerichtet hatte. Die erste derselben bezog sich auf zwei isomere Bibrompropionsäuren.

Die zuerst von Friedel und Machuca aus Brom und Propionsäure dargestellte Bibrompropionsäure oder die α Säure ist verschieden von der isomeren β -Säure aus Allylkoholbromür, wie die von Hrn. Philippi ausgeführte genaue Untersuchung der Salze und Aether gezeigt hat; sie giebt ferner mit Wasserstoff Propionsäure, während jene Acrylsäure liefert.

Mit Kali bildet sie unter HBr-Verlust Monobromacrylsäure $C_3H_3BrO_2$, und zu dieser addirt sich von Neuem HBr und entsteht Bibrompropionsäure, aber nicht wieder die α -Säure, sondern die isomere β -Säure. Letzteres ist von Wichtigkeit, da es die analoge Constitution von α - und β -Säure beweist, besonders die Existenz der Carboxylgruppe in der β -Säure und folglich ebenfalls in der daraus entstehenden Acrylsäure, was bestritten war. Die HH. Wagner und T. haben weiter die aus β -Bibrompropionsäure mit Kali entstehende Monobromacrylsäure genau untersucht und sie sehr ähnlich der obigen gefunden, sie bildet wie jene beim Addiren von HBr β -Bibrompropionsäure, dagegen ist ihr Kaliumsalz ganz verschieden.

Diese Thatsachen mit den von Hrn. Philippi gefundenen zusammengenommen, lassen sich nur erklären unter Annahme der Formeln:



Bei diesen Reactionen hat Hr. Dr. Wagner weiter gallertartige Massen erhalten, welche durch nochmaligen Austritt von HBr sich bilden, und nachgewiesen, dass sie stets die Formel $C_3H_4O_3$ oder $C_3H_2O_3 + H_2O$ besitzen oder wahrscheinlicher $C_6H_8O_6$ oder ein Vielfaches dieser Formel. Einstweilen möchte der Name Acryl-Colloid bezeichnend sein.

In Gemeinschaft mit Hrn. von Grote hat Hr. Tollens ferner die durch Kochen von Zucker mit verdünnter Schwefelsäure entstehende Säure untersucht und durch Ausschütteln des von Schwefelsäure befreiten und eingedampften Liquidums mit Aether eine syrupförmige Säure und hieraus ein schön krystallisiertes Zinksalz von der Formel $C_3H_4O_3Zn$ erhalten, was einer wasserstoffärmeren Milchsäure der Valerylreihe entspricht. Auch das Kalk- und Silbersalz krystallisiren gut. In welchem Verhältniss diese Säure zur Glucinsäure steht, ist noch nicht untersucht.

Endlich hat Hr. Tollens durch Untersuchung der Verbindungen von Stärke mit Kali und Natron gesucht, Aufklärung über die Molekulargrösse der Stärke zu bekommen. Die aus Stärke mit Alkalien entstehende Gallerte wurde mit Alkohol und Aether gefällt und gewaschen und gab Zahlen, welche auf Verbindungen von 1 Atom Kalium und Natrium mit 4 oder 5 Molekülen Stärke passen, was also auf eine Formel mit 24 oder 80 Atomen Kohlenstoff deutet, doch behält sich T. die bestimmtere Entscheidung vor.

Hierauf sprach Hr. Wibel über eine neue Wasserluftpumpe, welche nach Schluss der Sitzung durch Experimente erläutert wurde.

Hr. Horsford machte Mittheilungen über die Reduction der Kohlensäure zu Kohlenoxyd durch Eisenphosphat; ein Bericht über diesen Vortrag findet sich bereits abgedruckt in den Sitzungsberichten der k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, II. Abth., Mai-Heft 1878. Dennoch erscheint die folgende Erwähnung des merkwürdigen Versuchs hier wohl am Platze. Eine ätherische Chlorophyll-Lösung wird durch Salzsäure in eine blaue und eine grüne Schicht getrennt, deren erstere Eisen, Kalk und Phosphorsäure, also die Bestandtheile des Vivianite enthält. Zink und schweflige Säure zerstört die blaue Farbe. Dass man hier der Bildung des Blattfarbstoffes auf die Spur gerathen ist, wird dadurch bestätigt, dass Kohlensäure mit phosphorsaurem Eisenoxydul in eine Röhre eingeschlossen allmählich zerlegt wird, indem sich das Eisensalz blau färbt. Wenn man die Spitze der Röhre unter Kalilauge abbricht, so erkennt man, dass ein Theil der Kohlensäure (etwa $\frac{1}{2}$ nach einigen Tagen) in Kohlenoxyd verwandelt ist. Diese Reaction tritt auch bei Abschluss des Lichts ein.

Hr. Graebe berichtete sodann über eine von ihm in Gemeinschaft mit Hrn. H. Caro angefangene Arbeit, welche die Aufgabe verfolgt, die Constitution des Rosanilins eingehender zu er-

forschen, als es bisher geschehen ist. Zu diesem Zweck wurde mit einer neuen Untersuchung der aus dem Rosanilin durch Einwirkung der salpetrigen Säure erhaltenen stickstofffreien Säure begonnen. Caro hatte für dieselbe die Formel $C_{20}H_{16}O_3$ aufgestellt, welche nach den Griess'schen Reactionen die wahrscheinlichste ist und in einfachster Beziehung zu der des Rosanilins, $C_{20}H_{19}N_3$, steht. H. Fresenius gelangte für die Verbindung von Wanklyn und Caro dagegen zu der Formel $C_{20}H_{20}O_{10}$. Eine neue, auf die Ermittlung der Zusammensetzung obiger Säure gerichtete Untersuchung war aber besonders deshalb geboten, da Schorlemmer und Dale für den von Schmitt und Kolbe zuerst aus dem Phenol erhaltenen Farbstoff, dem sie den Namen Aurin geben, die Formel $C_{20}H_{14}O_3$ aufstellen und da dieses Aurin mit obigem Körper eine ausserordentlich grosse Aehnlichkeit besitzt. Der Vortragende behält für die Säure aus Rosanilin den Namen Rosolsäure bei. Aus einer grossen Anzahl Analysen von sorgfältigst und nach verschiedenen Methoden gereinigter Rosolsäure geht zweifellos die Formel $C_{20}H_{16}O_3$ hervor, so dass also bei der Ueberführung des Rosanilins in die Diazoverbindung und nachherigem Austritt der Stickstoffatome dreimal die Imidogruppe, NH , durch ein Atom Sauerstoff ersetzt wird.

Die Untersuchung der durch Reduction erhaltenen Leucorosolsäure führte zu der Zusammensetzung $C_{20}H_{18}O_3$. Dieselbe ist als eine Trioxyverbindung zu betrachten, da sie sich leicht in die Triacetyl-Verbindung, $C_{20}H_{13}O_3 (C_2H_3O_2)_3$, überführen lässt.

In welcher Beziehung die Rosolsäure zu dem Aurin steht, lässt der Vortragende vorläufig noch unentschieden. Für erstere sind wie für letztere die Verbindungen mit sauren, schwefligsauren Alkalien sehr charakteristisch und zur Reindarstellung besonders geeignet. Bei Anwendung von vollkommen reiner Rosolsäure liefern dieselben farblose, wässrige Lösungen.

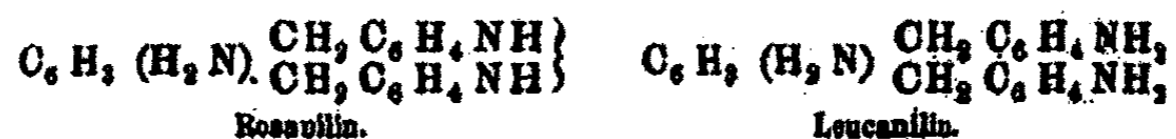
In Bezug auf diese Verbindungen zeigt sich grosse Analogie mit dem Rosanilin. Dieses, wie seine methylieren und äthylirten Derivate bilden mit sauren, schwefligsauren Alkalien farblose, krystallisirte Verbindungen, welche gleichfalls durch stärkere Säuren wieder leicht zerfallen, und deren genaue Untersuchung sich die Verfasser vorbehalten.

Wie das Rosanilin sich mit Blausäure zu der farblosen Base $C_{20}H_{19}N_3, HCN$, vereinigt, so liefert die Rosolsäure die Verbindung, $C_{20}H_{16}O_3, HCN$, welche sich wie eine Säure oder ein Phenol verhält.

Eine Uebereinstimmung im Verhalten tritt ferner beim Behandeln des Rosanilins, wie der Rosolsäure mit Essigsäureanhydrid hervor; in beiden Fällen entstehen farblose Verbindungen, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist.

Rosolsäure mit Wasser auf 200° erhitzt liefert einen farblosen, krystallisirten Körper, der vielleicht mit dem von Liebermann aus Rosanilin erhaltenen identisch ist.

An obige Mittheilung knüpfte der Vortragende einige theoretische Betrachtungen, bei denen er folgende Formeln zu Grunde legt:



Er hebt hervor, dass die Entstehung des Rosanilins, sowie der Uebergang desselben in Rosolsäure mit diesen Formeln gut übereinstimmt, aber das bisher bekannte Verhalten von Rosanilin und Leucanilin gegen Jodmethyl mit ihnen nicht gut harmonirt, da nach den Versuchen von Hofmann und Girard im Rosanilin sich nur drei und im Leucanilin nur fünf Atome Wasserstoff durch Methyl ersetzen lassen. Der Vortragende hofft später im Stande zu sein, die Berechtigung obiger Formeln eingehender discutiren zu können.

Hr. H. Fresenius jun. erklärte die Abweichung der von ihm gefundenen empirischen Formel von der Graebe'schen daraus, dass das von ihm analysirte Präparat kein völlig reines gewesen sei.

Hr. Oppenheim theilte mit, dass er gemeinsam mit Hr. v. Czarnomsky das früher von Dessaigne dargestellte Einwirkungsprodukt von Quecksilberoxyd auf Benzamid aufs Neue untersucht habe. Während frühere Analysen Zweifel übrig liessen, ob man es mit einem Additionsprodukt zu thun habe, wie beim Harnstoff, oder mit dem Substitutionsprodukt $\text{Hg}(\text{C}_7\text{H}_5\text{ONH})_2$, haben eine Reihe übereinstimmender Quecksilberbestimmungen jetzt die letztere Formel mit Sicherheit festgestellt. Schwefelkohlenstoff und Sulfo-carbanilid scheiden schon bei niedriger Temperatur Schwefelquecksilber aus, während Benzamid und Benzonitril, und im ersten Falle auch Schwefelkohlenoxyd, aber kein Benzoylguanidin oder Benzoylharnstoff entstehen, wie man hoffen durfte. Bei ihrem constanten und hohen Schmelzpunkt 222—224° zersetzt sich die Quecksilberverbindung nicht. Auch andere Metallamide werden ähnlichen Reactionen unterworfen werden.

Hierauf sprach Hr. Lossen: Ueber amidartige Derivate des Hydroxylamins.

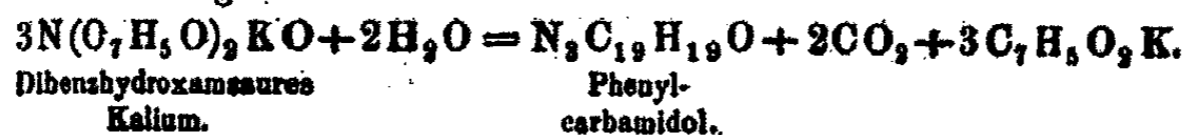
Eine früher (Ann. Ch. Ph. 161, 347) veröffentlichte Untersuchung der Benzoylderivate des Hydroxylamins lässt es unbestimmt, welche Constitution der Benzhydroxamsäure und Dibenzhydroxamsäure zuzu-

schreiben ist. Erstere kann $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{NH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ oder $\begin{matrix} \text{H}_5 \\ \text{N} \\ \text{OC}_7\text{H}_5\text{O} \end{matrix}$ letztere $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{NC}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{OH} \end{matrix}$

oder $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{NH} \\ \text{OC}_7\text{H}_5\text{O} \end{matrix}$ sein. — Die nachstehend mitgetheilten Versuche er-

geben für die Dibenzhydroxamsäure die Constitutionsformel $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{NH} \\ \text{OC}_7\text{H}_5\text{O} \end{matrix}$.

Dibenzhydroxamsäure zerfällt durch Einwirkung von Barytwasser in Benzhydroxamsäure und Benzoesäure. Ganz anders verläuft die Zersetzung des dibenzhydroxamsauren Kaliums durch Wasser; dieselbe hat zur Auffindung einer neuen Classe von Körpern geführt, welche der Redner Carbamidole nennen will. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:



Die freiwerdende Kohlensäure scheidet einen Theil der Dibenzhydroxamsäure aus dem Kaliumsalz aus, und dieser Theil entzieht sich der Zersetzung.

Durch Chloranisyl entstehen aus Hydroxylamin Anis- und Dianishydroxamsäure, die in ihrem ganzen Verhalten so sehr den entsprechenden Benzoylverbindungen gleichen, dass ihnen auch entsprechende Constitution zugeschrieben werden muss. — Durch Einwirkung von Chloranisyl auf Benzhydroxamsäure entsteht ein Benzoylanisylhydroxylamin, $\text{N}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O})(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)\text{HO}$; eine gleich zusammengesetzte Verbindung wird aus Anishydroxamsäure und Chlorbenzoyl erhalten. Diese beiden Verbindungen müssen identisch sein, wenn

Dibenzhydroxamsäure und Dianishydroxamsäure den Formeln $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{NC}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{OH} \end{matrix}$

und $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2 \\ \text{NC}_6\text{H}_7\text{O}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$ gemäss constituirte sind; sie müssen dagegen isomer

sein, wenn die Dihydroxamsäuren $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{NH} \\ \text{OC}_7\text{H}_5\text{O} \end{matrix}$ und $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2 \\ \text{NH} \\ \text{OC}_6\text{H}_7\text{O}_2 \end{matrix}$ sind.

Der Versuch ergibt die Isomerie beider Verbindungen. Die Verbindung aus Benzhydroxamsäure und Chloranisyl zerfällt durch Barytwasser in Anissäure und Benzhydroxamsäure; ihr Kaliumsalz zersetzt sich in wässriger Lösung in Anissäure, Kohlensäure und Phenylcarbamidol. Die Verbindung aus Anishydroxamsäure und Chlorbenzoyl dagegen zerfällt durch Barytwasser in Benzoesäure und Anishydroxamsäure, ihr Kaliumsalz zersetzt sich in Benzoesäure, Kohlensäure und das dem Phenylcarbamidol entsprechende Aniscarbamidol



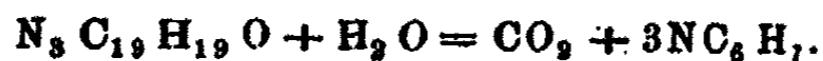
Diese Umsetzungen beweisen für die Dibenzhydroxamsäure die Formel $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{NH} \\ \text{OC}_7\text{H}_5\text{O} \end{matrix}$ für dibenzhydroxamsäure Salze die Formel $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{NM} \\ \text{OC}_7\text{H}_5\text{O} \end{matrix}$

; das Metall der Salze ersetzt ein an Stickstoff gebundenes Wasserstoffatom. — Ob Benzhydroxamsäure $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} & \text{H} \\ \text{NH} & \text{oder NH} \\ \text{OH} & \text{OC}_7\text{H}_5\text{O} \end{matrix}$

ist, bleibt unentschieden. Aus mehrfachen Gründen, namentlich aus dem ganz verschiedenen Verhalten der benzhydroxamsäuren und dibenzhydroxamsäuren Salze erscheint für die Säure die Formel $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{NH} \\ \text{OH} \end{matrix}$

für ihre Salze die Formel $\begin{matrix} \text{C}_7\text{H}_5\text{O} \\ \text{NH} \\ \text{OM} \end{matrix}$ wahrscheinlich.

Die Untersuchung des Phenylcarbamidols ist unter des Vortragenden Leitung von einem seiner Schüler, Hrn. Stud. Rotermond, ausgeführt. Aus den Analysen liesse sich allenfalls auch die Formel $\text{N}_3\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}$ ableiten, die indess mit der Bildungs- und Umsetzungsweise nicht in Einklang zu bringen ist. Phenylcarbamidol ist in Alkohol schwer in der Kälte, mässig in der Wärme löslich, unlöslich in Wasser, krystallisirt in glänzenden Prismen, schmilzt erst über 200° , sublimirt und destillirt wenigstens theilweise unzersetzt. Es verbindet sich nicht mit Alkalien und nicht mit Säuren, wird aber durch mehrstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180° unter Wasseraufnahme in Kohlensäure und Anilin zerlegt.



Auch beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 180° entsteht Anilin, ohne dass gleichzeitig Gas entwickelt würde. Vermittelt der Benzhydroxamsäure und des Phenylcarbamidols kann demnach Benzoesäure in Anilin verwandelt werden, indem die Carboxylgruppe ersetzt wird. In gleicher Weise liefern substituirte Benzoesäure substituirte Aniline. Das Aniscarbamidol z. B., welches in seinen Eigenschaften sehr dem Phenylcarbamidol gleicht, zersetzt sich durch concentrirte Salzsäure in Kohlensäure und Amidoanisol; nur der Unterschied findet statt, dass letzteres durch die concentrirte Salzsäure gleichzeitig weiter zerlegt wird in Chlormethyl und Amidophenol.

Hr. C. Scheibler legte zwei Proben des von ihm kürzlich beschriebenen Gummizuckers (Arabinose) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ vor, aus Rüben-gummi und aus Gummi arabicum.

Hr. V. Meyer theilte Versuche mit über die Einwirkung von Ameisensaurem Natron auf Sulfobenzoesäure und auf Benzoesäure, welche er in den Berichten der Chemischen Gesellschaft seither ebenfalls veröffentlicht hat.

An diesen Vortrag schloss Hr. Wislicenus die Notiz an, dass nach in seinem Laboratorium von Hrn. Conrad ausgeführten Versuchen durch Erhitzen benzoësauren Natriums bis zur Verkohlung schon allein Terephtalsäure neben Isophtalsäure entsteht. Es ist daher die Gegenwart Ameisensauren Salzes durchaus nicht erforderlich und diese Versuche zeigen, dass die Beobachtungen Hrn. v. Richter's mit der Reaction von Hrn. Meyer Nichts zu thun haben.

Hr. Wislicenus machte darauf einige Mittheilungen über die Aethylenmilchsäure. Es ist ihm gegenwärtig gelungen, wenigstens sehr annäherungsweise reine Salze derselben darzustellen, was bei ihrer fast ausnahmslosen Nichtkrystallisirbarkeit nur mit grossen Schwierigkeiten und bedeutendem Materialverluste ausgeführt werden kann. Die dazu führende Methode bestand darin, das nach früher beschriebnem Verfahren möglichst von den krystallisirbaren Salzen der Aethylidenmilchsäure — der gewöhnlichen bei synthetischer Darstellung aus Aethylenhydratcyanür, der optisch activen bei Abscheidung aus thierischen und menschlichen Körperflüssigkeiten — befreite Präparat mit unzureichenden Quantitäten nahezu absoluten Alkohols zu extrahiren. Es geht dabei wesentlich nur Aethylenmilchsaures Zink in Lösung, während ein Theil der Verbindung zusammen mit den krystallisirbaren Salzen im Rückstande bleibt. Auch die Methode der fractionirten Fällung der alkoholischen Lösungen durch Aet' er wurde mit Erfolg angewendet. Die Präcipitate wurden hierauf wieder in Alkohol gelöst und nach dem Filtriren verdunstet. Der Vortragende hat auf diesen Wegen ein Zinksalz erhalten, welches zu einem Syrup eindunstet, der nach längerem Verweilen im Vacuum zunächst zu einem durchsichtigen spröden Gummi eintrocknet. Letzteres enthält noch etwas Wasser, bei dessen vollkommenem Entweichen im Vacuum die Masse undurchsichtig wird, ohne indessen krystallinische Structur anzunehmen. An der Luft wird es bald wieder feucht und zerfliesst. Die Erscheinungen stimmten bei den durch Synthese gewonnenen und aus verschiedenen Körperflüssigkeiten, wie Fleischflüssigkeit, normalem Harn, Ascitesflüssigkeit verschiedener Abstammung und aus Galle dargestellten Präparaten überein. Die Ergebnisse der Elementaranalysen des auf synthetischem Wege, aus Fleisch und Harn erhaltenen Salzes entsprachen der Formel $C_6 H_{10} Zn O_6$. Keines der untersuchten Präparate kann Hydracrylsäure enthalten, da ihre Säure mit Jodwasserstoff sich nicht in Glycerinjodpropionsäure überführen lässt, die Natriumsalze nicht bei 143° , ja nicht bei 160° schmelzen, die Zinksalze mit den Calciumsalzen nicht schwer lösliche

Doppelsalze liefern. Für Oxydationsversuche blieben nur sehr geringe Quantitäten der reinen Verbindungen disponibel, so dass dieselben nicht mit ganz entscheidendem Erfolge ausgeführt werden konnten. Oxydationsmittel war Chromsäure. Dieselbe entwickelt aus der Aethylenmilchsäure viel Kohlensäure und liefert neben unveränderter, der Einwirkung entgangener Substanz, viel Oxalsäure und kleinere Mengen einer anderen Säure, deren Salze durchaus die Eigenschaften der Malonsäure besitzen. Hierdurch unterscheidet sich die Aethylenmilchsäure wesentlich von den Aethylidenmilchsäuren. Ameisensäure konnte bisher nicht constatirt werden, wogegen Hydracrylsäure beträchtliche Mengen derselben liefert. — Verfasser betont, dass sich ihm im Laufe seiner langwierigen Arbeiten die Ueberzeugung von der Besonderheit der Aethylenmilchsäure als vierter Milchsäuremodification, zu welcher er bei der experimentell höchst unerquicklichen Natur ihrer Salze nur sehr allmählig und mit grösster Vorsicht gelangte, in immer entschiedenerer Weise aufdrängt.

In ihrer zweiten Sitzung am 20. September präsidirte der Chemischen Section Hr. Erlenmeyer. Hr. V. Meyer machte Mittheilungen über die Einwirkung der Schwefelsäure auf Nitroäthan, welche sich in diesen Berichten (S. 1168) bereits abgedruckt finden.

Im Anschluss daran machte Hr. C. Wurster eine kurze Mittheilung über die Knallsäure. Dieselbe wird gewöhnlich als $H_2(NO_2)C \equiv C \equiv N$, Nitroacetonitril, betrachtet. Hierbei wird angenommen, dass durch den Eintritt der Nitrogruppe zwei Wasserstoffatome durch Metalle ersetzbar geworden sind. Der Gruppe $C \equiv N$ schreibt man keinen acidificirenden Einfluss zu, da die Nitrile ganz neutrale Körper sind. In allen bis jetzt bekannten Nitroverbindungen der Fettreihe ist aber durch den Eintritt einer Nitrogruppe bloss ein Wasserstoffatom acidificirt worden, und das Nitroäthan und Bromnitroäthan sind einbasische Säuren. Diese Thatsachen stellen die Annahme, Knallsäure sei Nitroacetonitril sehr in Frage. Dem Vortragenden scheinen die Formeln: $H(NO_2)C \equiv C \equiv NH$ für die Knallsäure und $Ag(NO_2)C \equiv C \equiv NAg$ für das Knallsilber, in welchen ein Metall an dem Stickstoff sich befindet, viel wahrscheinlicher. Diese Ansicht ist jetzt nur Hypothese und bedürfe der experimentellen Bestätigung.

Hr. Rud. Boettger lenkt die Aufmerksamkeit auf einige neue, interessante Vorlesungsversuche, bezüglich activen Wasserstoffs und activen Sauerstoffs. Wenn man seinen Beobachtungen zufolge ein ungefähr 3 bis 4 Centimeter grosses, $\frac{1}{2}$ bis 1 Millimeter dickes Palladiumblech durch Zersetzung einer Chlorpalladiumlösung auf galvanischem Wege mit sogenanntem Palladiumschwarz auf beiden Seiten überzieht (um demselben zur Aufnahme von Wasserstoff eine grössere und empfänglichere Oberfläche zu geben) und sich dann eines solchen

Bleches ungefähr eine Stunde lang als Kathode bei der Elektrolyse schwach angesäuerten Wassers bedient (unter Verwendung einer aus 2 bis 3 stark geladenen Bunsen'schen Elementen bestehenden Batterie), so hat es sich in dieser kurzen Zeit bis zur Uebersättigung mit Wasserstoff geladen. Entzieht man es jetzt der Stromwirkung, spült es behende mit Wasser ab und bringt es in ein mit luftfreiem Wasser oder mit absolutem Alkohol oder Aether gefülltes Gläschen, so sieht man eine Zeit lang den Ueberschuss des in ihm enthaltenen Wasserstoffs in kleinen Glasbläschen stürmisch entweichen. Hat die Entwicklung des Gases endlich aufgehört und verschliesst man dann das eine oder andere der mit den genannten Flüssigkeiten gefüllten Gläser, so lässt sich das Palladium mit seinem noch zurückgehaltenen Wasserstoff, vor dem Zutritt der atmosphärischen Luft geschützt, wochenlang aufbewahren, ohne seinen Wasserstoff zu verlieren. Sobald man aber das Blech aus den genannten Flüssigkeiten hervorzieht, schnell mit weichem Fließpapier abtrocknet und mit etwas Schiesswolle umwickelt, so kommt dasselbe, in Folge einer blitzschnell erfolgenden Aufnahme atmosphärischen Sauerstoffs, innerhalb weniger Sekunden ins heftigste Glühen, bringt die Schiesswolle zur Explosion und fährt dann noch 5 bis 10 Sekunden lang fort mit schwach leuchtender Flamme zu brennen. Bringt man ein solches mit Wasserstoff geladenes, mit Palladiumschwarz bekleidetes Blech in einen mit absolutem Aether gefüllten und durch Aether abgesperrten Messcylinder, so sieht man hier den Ueberschuss des aufgenommenen Wasserstoffs tumultuarisch in kleinen Gasbläschen emporsteigen und sich ansammeln. Das Volumen des Gases nimmt aber nach und nach immer mehr ab; es scheint den Aether theilweise zu desoxydiren und in Aethylen (welches bekanntlich in Aether etwas löslich ist) überzuführen; entzündet man nämlich jetzt das aus einer feinen Oeffnung ausströmende Gas, so sieht man dasselbe mit einer intensiv hellleuchtenden, gelblichweissen Flamme brennen, eine Eigenschaft, welche dem reinen Wasserstoffe bekanntlich nicht zukommt. Legt man ein so mit Wasserstoff geladenes Blech in eine wässrige Lösung von Kaliumnitrat, so lässt sich darin schon nach Verlauf von wenigen Minuten Kaliumnitrit nachweisen.

Aehnlich, wie der nasirende Wasserstoff energisch reducirend, so wirkt der im Status nascendi auftretende Sauerstoff oxydirend. Der Vortragende hat bekanntlich schon vor mehreren Jahren nachgewiesen, dass ein Gemisch von trockenem, feingepulvertem Kaliumpermanganat und concentrirter Schwefelsäure in Folge der Bildung und gleichzeitigen Zersetzung der Uebermangansäure in Mangansuperoxydhydrat und Sauerstoff, die energichsten Oxydationserscheinungen zu Wege bringt, indem z. B. fast alle ätherischen Oele, Alkohol, Aether, Benzol, Holzgeist, Chloräthylen, Schwefelkohlenstoff,

wie auch Schwefelblumen, Gallussäure, Tannin u. s. w. bei leisester Berührung mit einer ganz geringen Menge dieses Gemisches sich schnell, einige sogar mit Explosion entzünden. Seinen neuesten Beobachtungen zufolge, lässt sich nun aber auch das gewöhnliche Steinkohlenleuchtgas, wenn man dasselbe aus einem Glasröhrchen mit feiner Oeffnung auf einige Gramme dieses in einem Porzellanschälchen befindlichen Gemisches aufströmen lässt, momentan entzünden.

Sämmtliche hier aufgeführten Thatsachen fanden durch die von dem Vortragenden angestellten Versuche ihre Bestätigung.

Hieran reihte der Vortragende noch einen Versuch, der sich auf Einwirkung des Ammoniaks auf Silbersuperoxyd bezieht. Das auf elektrolytischem Wege aus einer concentrirten Lösung von Silbernitrat auf bekannte Weise gewonnene, in langen metallisch glänzenden Nadeln auftretende Silbersuperoxyd zerlegt beim Ueberschütten mit Ammoniakflüssigkeit letztere stürmisch unter Entwicklung reinsten Stickgases und Bildung von (Berthollet'schem) Knallsilber, welches letztere in dem nicht zersetzten Antheile des Ammoniaks in Lösung bleibt. Dampft man ein wenig dieser Lösung über einem einfachen Bunsen'schen Brenner in einem kleinen eisernen Löffelchen ab, so tritt schliesslich, falls man nur mit einigen Cubikcentimetern der Flüssigkeit operirt hatte, eine gefahrlose Explosion ein. Benetzt man das feingepulverte trockene Silbersuperoxyd mit einigen wenigen Tropfen Nelkenöl, so findet eine Entflammung des Oels statt und eine Reduction des Superoxyds zu metallisch glänzendem Silber.

Sodann sprach Hr. Weith über Entschwefelung des Diphenylsulfoharnstoffs durch Quecksilberoxyd. Findet diese Reaction in Benzollösung statt, so bildet sich unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff Diphenylcyanamid $C_{12}H_{10}N_2 = C \begin{matrix} \text{---} \text{N} \cdot C_6H_5 \\ \text{---} \text{N} \cdot C_6H_5 \end{matrix}$

Letzteres wird durch Verdunsten des Benzols als anfangs syrupartige, später feste Masse erhalten, die allmählich, wahrscheinlich unter Polymerisirung, krystallinisch wird. Mit Chlorwasserstoff bildet sich $C_{12}H_{10}N_2 \cdot HCl$.

Durch Aufnahme von Wasser geht das Diphenylcyanamid in Carbanilid (Diphenylharnstoff) über.

Anilin vereinigt sich damit schon in der Kälte unter beträchtlicher Erwärmung zu α -Triphenylguanidin. Schwefelwasserstoff addirt sich zu dem Diphenylcyanamid unter Bildung von Sulfocarbanilid.

Ausserdem entstehen durch weitere Einwirkung: Schwefelkohlenstoff, Anilin und α -Triphenylguanidin.

Seiner Bildungsweise und seinen Umsetzungen nach kommt dem Diphenylcyanamid (Carbodiphenylimid) die Structurformel $C \begin{matrix} \text{---} \text{N} \cdot C_6H_5 \\ \text{---} \text{N} \cdot C_6H_5 \end{matrix}$

zu. Die Analogie in den Réactionen mit dem Cyanamid macht für dieses die Formel $\begin{array}{c} \text{C} \equiv \text{N} \cdots \text{H} \\ \vdots \quad \vdots \\ \text{N} \cdots \text{H} \end{array}$ höchst wahrscheinlich.

Hr. Baumann machte zu dem vorübergehenden Vortrage die Bemerkung, dass es ihm gelegentlich einer in anderer Richtung angestellten Untersuchung über Cyanamid gelungen sei, durch directe Vereinigung von Cyanamid und Schwefelwasserstoff Schwefelarnstoff zu erhalten und umgekehrt nachzuweisen, dass das directe Entschwefelungsprodukt des Schwefelarnstoffes nicht wie bisher angenommen Dicyandiamid, sondern Cyanamid ist.

Hierauf sprach Hr. Petersen über den chemischen Ort von Benzolderivaten. Er bestätigte die früher von ihm und Baehr-Predari gemachte Beobachtung, dass durch Schmelzen ihres Chlorphenols mit Kalⁱ Hydrochinon und Resorcin entstehe; das Reactionsprodukt liefere reichlich Chinon. Daran anschliessend entwickelte derselbe eine Reihe von Constitutionsformeln von Benzolkörpern. Namentlich verknüpfte er durch bekannte Uebergänge Nitroparamidobenzoësäure, 1:2 Diamidobenzol, Nitrobrombenzol von 38° Schmp., flüchtiges Nitrophenol von 45° Schmp., Chlorphenol von 175° Schmp. und Brenzkatechin, ferner 1:4 Dibrombenzol von 89° Schmp. Nitrobrombenzol von 125° Schmp., Nitranilin von 146° Schmp., Nitrophenol von 110° Schmp. und gewöhnliches Chinon. Dinitrobrombenzol ward als 1:2:4, ebenso Dinitrophenol von 114° Schmp. und Pikriensäure als 1:2:4:6 charakterisirt. Dinitrobrombenzol liefere aber dasselbe Phenylendiamin wie Dinitrobenzol; letzteres sei, wenn die beiden NO₂ in jenem in der 1:3 Stellung gedacht werden, ebenso geordnet, und für Resorcin erübrige dieselbe Lagerung.

Hr. Fittig berichtete darauf über Chinone. Zur Aufklärung der Frage nach der Natur dieser Verbindungen und der Stellung der Sauerstoffatome in denselben wurden Versuche angestellt, das Chinon eines Kohlenwasserstoffs zu erhalten, dessen Constitution eine Orthostellung der beiden Sauerstoffatome unmöglich machte. Als solcher diente das Mesitylen, in welchem von allen Chemikern die Stellung der Methylatome 1:3:5 angenommen wird. Das Chinon des Mesitylen's bildet sich leicht durch Behandlung einer wässerigen Lösung von salzsaurem Diamidomesitylen mit schwachen Oxydationsmitteln (Eisenchlorid, sehr verdünnte Lösung von Chromsäure) und destillirt mit den Wasserdämpfen über. In reinem Zustande bildet es lange, schön rothe Nadeln vom Schmelzpunkt 101 — 102°, die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwerer löslich sind. Die Lösungen sind gelb gefärbt. Charakteristisch ist das Verhalten dieser Lösungen gegen alkalisch reagirende Körper, mit denen sie sich tief violettroth färben. Die Farbe ist sehr beständig. Beim Ansäuern verschwindet sie, und die ursprüngliche gelbe Farbe kehrt wieder. Am schönsten

tritt diese Reaction hervor, wenn man eine verdünnte ätherische Lösung des Chinons mit Wasser, dem man einen Tropfen irgend einer alkalischen Flüssigkeit zugesetzt hat, schüttelt. Der Aether wird dann entfärbt, und die wässrige Flüssigkeit färbt sich tiefviolettroth. Beim nachherigen Ansäuern tritt die umgekehrte Reaction ein. Das Chinon wird regenerirt. Diese Reaction ist weit empfindlicher, als die mit Lackmus, Curcuma etc., denn selbst schon durch Schütteln mit Brunnenwasser wird durch den darin enthaltenen kohlensauren Kalk der ätherischen Lösung das Chinon entzogen, und das Wasser nimmt die prachtvoll violette Farbe an. Beim Titiren wird man das Mesitylenchinon mit grossem Vortheil anstatt des Lackmus anwenden können.

Die besprochene Reaction lässt sich nicht wohl anders erklären, als durch die Annahme, dass das Chinon die Fähigkeit besitzt, sich mit Basen zu vereinigen. Diese Eigenschaft besitzen übrigens auch andere Chinone. Das Toluchinon, welches der Vortragende in sehr kleiner Menge aus Diamidotoluol erhalten hat, verhält sich dem Mesitylenchinon sehr ähnlich, färbt sich indess mit basischen Körpern mehr roth. Das Benzolchinon wird ebenfalls seiner ätherischen Lösung durch basische Körper entzogen, und die wässrige Flüssigkeit färbt sich intensiv braungelb; jedoch ist die Reaction weniger empfindlich, und sie lässt sich z. B. nicht mehr mit Brunnenwasser ausführen.

Der Vortragende glaubt, dass diese Verbindungen mit Basen, mit deren Studium er beschäftigt ist, wichtige Aufschlüsse über die Natur der Chinone geben werden.

Das Mesitylenchinon wird durch schweflige Säure nur schwierig vollständig reducirt. Es ist noch nicht gelungen, das Hydrochinon in ganz reinem Zustande zu erhalten. Sehr leicht aber bildet sich das Chinhydron, welches in dunkelbraunen, langen, verästelten Nadeln mit prachtvollem Metallglanz krystallisirt. Schmelzpunkt 142—143°

Der Vortragende knüpfte an diese Mittheilung Betrachtungen über die Constitution des Mesitylenchinons und der Chinone überhaupt, welche zu einer Discussion Veranlassung gaben, an welchen ausser dem Vortragenden sich die HHrn. Gräbe und Wislicenus theiligten. Als Resumé und als Einigungspunkt der abweichenden Beobachtungen kann die Bemerkung von Hrn. Wislicenus angesehen werden, wonach es Chinone von verschiedener Constitution geben müsse. Während die Constitution des Mesitylens die Orthostellung der Sauerstoffatome im Mesitylenchinon unmöglich erscheinen lasse, spreche für dieselbe in anderen Chinonen, ausser den von Hrn. Gräbe angeführten Gründen, auch der Umstand, dass die Chinone wie Superoxyde wirken, indem sie z. B. schweflige Säure in Schwefelsäure überführen.

Die dritte Sitzung eröffnete der Präsident Hr. Fittig, indem er der Section eine Anzahl Exemplare der Brochüre „Ueber Ultramarin, Notizen für die Jury der Weltausstellung zu Wien im Jahre 1873 von Dr. Reinh. Hoffmann“ übergab. Hr. Himly berichtete über eine neue Wasserluftpumpe für chemische Laboratorien, welche von Hrn. Schorer aus Lübeck erfunden worden ist. Dieselbe ist ganz aus Metall gefertigt und beruht darauf, dass ein Wasserstrahl durch eine Röhre mit einer gewissen Geschwindigkeit hindurch fließt, während in dieselbe ein anderes Rohr mündet, welches mit dem zu evacuirenden Gefäss in Verbindung steht. Vermuthlich wird Hr. Himly in nächster Zeit dieselbe ausführlicher beschreiben.

Hierauf sprach Hr. P. Rasenack über einen aus den am höchsten siedenden Antheilen des Steinkohlentheers erhaltenen Kohlenwasserstoff. Derselbe ist dem Chrysen sehr ähnlich, doch weit schwerer löslich, als dieses und nur sehr schwer in das nach Graebe für Chrysen so charakteristische Chinon überführbar. Das nach langem Erhitzen mit Chromsäure und Essigsäure erhaltene Produkt löst sich violettroth in H_2SO_4 , bei langem Kochen jedoch indigblau, wie das Chrysochinon. Hr. Rasenack glaubt daher, dass dieser Kohlenwasserstoff in derselben Beziehung zum Chrysen stehe, wie das Paranthracen zum Anthracen. Mit der Elementaranalyse ist Hr. Sarnow in Berlin beschäftigt. Von den physikalischen Eigenschaften ist noch hervorzuheben, dass der Kohlenwasserstoff auf eine Glasplatte gelegt und in durch Kobaltglas gegangenen directen Sonnenstrahlen betrachtet, rösenroth erscheint; Anthracen und Naphtalin strahlen unter denselben Umständen in blauem, Chrysen in grünlichem Lichte.

Hr. Michaelis zeigte die schon früher in diesen Berichten beschriebenen Derivate des Phosphenylchlorids vor und wies darauf hin, dass sich möglicherweise aus der Verbindung $PO \cdot C_6H_5$ ein Körper $PO \cdot C_6H_5 \cdot Cl_2$ erhalten lasse, welcher mit Phosphenyloxychlorid $PCl_2 \cdot C_6H_5 \cdot O$ nur isomer sein werde.

Hr. Staedel machte Mittheilungen über die Reduction des Benzophenons. Beim Erhitzen von Benzophenon mit Zinkstaub entstehen drei Kohlenwasserstoffe $C_{12}H_{10}$ oder $C_{26}H_{20}$ (Tetraphenyläthylen), $C_{12}H_{11}$ oder $C_{26}H_{22}$ und $C_{12}H_{12}$ (Diphenylmethan); $C_{26}H_{22}$ scheint die Formel $C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ zu haben.



Hr. Blochmann berichtete über zwei Gasanalysen. Leuchtgas wurde bei Abschluss der Luft durch eine etwa 1000° heisse Porcellanröhre geleitet und vor und nach dem Passiren derselbe analysirt. Durch das Erhitzen war das CH_4 unverändert geblieben, während der Wasserstoff sich bededeutend vermehrt hatte und alle schweren

Kohlenwasserstoffe verschwunden waren. Im Innern der Röhre zeigte sich nach dem Erkalten ein feiner Anflug von ausgeschiedener Kohle, am Ausgange derselben hatten sich feine kleine Naphtalinkristalle abgesetzt. Ferner hat Hr. Blochmann die Gase, welche durch die zurückgeschlagene Flamme des Bunsen'schen Brenners gebildet werden, analysirt. Es wurden CO_2 , H_2O , CO und C_2H_2 darin gefunden. Auf Hrn. Scheibler's Bemerkung, es sei auffallend, dass in diesen Gasen kein Sauerstoff enthalten gewesen sei, erwiderte Hr. Blochmann ausdrücklich, dass durch pyrogallussaures Kali keine Absorption bemerkbar gewesen sei.

Hr. Walter sprach sodann über die mechanische Ursache der „wechselnden Valenz“ von Stickstoff, Phosphor u. s. w. Hr. Walter betrachtet die Atome als flache „Drehscheiben“, welche wiederum aus sehr vielen kleineren Drehscheiben zusammengesetzt sind. Nimmt man nun an, dass sich ein Atom Phosphor so mit 3 Atomen Chlor ins Gleichgewicht setzt, dass das Phosphoratom in der Mitte eines ebenen Dreiecks steht, an dessen Endpunkten sich die Chloratome befinden, in der Weise, dass die letzteren nach dem Phosphoratom ausschlagen, während dieses selbst unter und über der Dreiecksebene oscillirt, so geht nach Hrn. Walter aus den analytischen Gleichungen für die Gleichgewichtslage hervor, dass dann über- und unterhalb des Phosphoratoms (über- und unterhalb der Dreiecksebene) noch ein Atom Chlor hinzutreten kann, ohne das Gleichgewicht zu stören. Auf die Bemerkung von Hrn. V. Meyer, ob nur zwei oder auch mehrere Atome auf diese Weise hinzutreten könnten, erwidert Hr. Walter, dass das Letztere allerdings möglich sei, und zwar ohne die analytischen Gleichungen sehr zu compliciren, dass aber die Wahrscheinlichkeit eines solchen Hinzutritts sich als sehr gering darstelle.

Hr. Baumann hielt hierauf einen Vortrag über Addition von Cyanamid. Mit dem gleichen Volum Wasser verdünnte Schwefelsäure führt das Cyanamid unter starker Erwärmung zum grössten Theil in Harnstoff über, neben welchem sich auch geringe Mengen von schwefelsaurem Ammoniak und schwefelsaurem Dicyandiamidin und, wenn nur wenig Säure zugesetzt wurde, auch Ammelid bildete. Um die Uebertragung der Elemente des Wassers an Cyanamid durch eine so concentrirte Säure zu erklären, muss man nach dem Vortragenden entweder annehmen, dass das Cyanamid direct mit Schwefelsäure sich verbindet und diese Verbindung durch Wasser in Harnstoff und Schwefelsäure zerlegt wird, oder, dass durch den Einfluss der Säure erst ein dem Dicyandiamidin analoges Cyanamidin entsteht, welches durch molekulare Umlagerung in Harnstoff übergeht. Verdünntere (5procentige) Säure bewirkt nach längerer Zeit dieselbe Umsetzung unter Bildung von grösseren Mengen von Dicyandiamidin. Concentrirte Phosphorsäure verhält sich analog der Schwefelsäure. Durch con-

centrirte Salzsäure bildete sich kein Harnstoff, sondern nur Dicyandiamidin. — Zu Wasser addirt sich Cyanamid nicht, dagegen leicht zu Schwefelwasserstoff unter Bildung von Sulfoharnstoff, welcher letzterer umgekehrt durch Entschwefelung leicht in Cyanamid übergeht. Schwefeläthyl und Mercaptan zeigen keine Einwirkung auf Cyanamid, Thiacet säure bildet damit acetylrten Sulfoharnstoff neben gewöhnlichen Sulfoharnstoff.

Hr. Staedel spricht dann über gechlorte Aethane. Er hebt hervor, dass reines Aethylenchlorid beim Chloriren Monochloräthylchlorid



Hr. Dr. Geschéidlen demonstirte einen Apparat, der gestattet, Lösungen bei Abschluss der Luft mit anderen Lösungen zu mischen. Der Apparat besteht aus einer Glasröhre, die an einem Ende zur Capillare ausgezogen in einem rechten Winkel blind endigt. Dieselbe ist in eine weitere, am anderen Ende sich verjüngende Glasröhre eingeschmolzen, in der sich ein Stück Glas befindet. Werden die beiden Glasröhren mit beliebigen Lösungen gefüllt und die offenen Enden derselben zugeschmolzen, so bricht beim Schütteln das rechtwinklige Ende der ersten Röhre durch das Anschlagen des Glasstückes ab, und die beiden Flüssigkeiten können sich mischen.

Hr. Thudichum sprach über Bilirubin. Er hält die von Strecker gegebene Formel nicht für richtig, weil das Bilirubin hienach eine sechsaatomige Säure sein müsste und solche (nach des Vortragenden Ansicht) in der organischen Chemie noch nicht bekannt seien!

Hr. Heumann aus Darmstadt machte schliesslich noch Mittheilungen über einige Schmelzpunktregelmässigkeiten bei chlorirten Azoverbindungen des Benzols. Der Schmelzpunkt des Azobenzols (65°) und der des Azoxybenzols (36°) liegen gerade so weit auseinander, wie der Schmelzpunkt der von ihm beschriebenen chlorirten Verbindungen analoger Constitution. Da nun Dichlorazobenzol um 119° höher schmilzt, wie Azobenzol, und Dichlorazoxybenzol und Azoxybenzol dieselbe Schmelzpunktdifferenz zeigen, so folgt, dass der Schmelzpunkt des Azobenzols, wie der des Azoxybenzols um dieselbe Anzahl Grade erhöht wird, wenn 2 At. H durch 2 At. Cl ersetzt werden. — Der durch Reduction des Dichlorazobenzols erhaltene Körper, worüber schon früher in diesen Berichten eine kurze Mittheilung gemacht wurde, ist, wie der Vortragende jetzt sicher gefunden, identisch mit dem von den HH. A. W. Hofmann und A. Geyger aus Dichlorazoxybenzol dargestellten Dichlorhydrazobenzol. Rauchende Salpetersäure färbt diese Verbindung zuerst dunkelroth, wo Cl in Folge der Oxydation zu Dichlorazobenzol, dann erhält man zwei

Nitroprodukte von blassgelber Farbe, aber verschiedener Krystallform, deren Trennung äusserst schwierig ist. Kocht man mit rauchender Salpetersäure, so entsteht nur ein einziges Produkt, das grosse, dem Anschein nach monoklinometrische Krystalle bildet, die bei 188° schmelzen. Der Körper ist wahrscheinlich ein mehrfach nitriertes Chlorazoxybenzol und entsteht auch beim Kochen von Dichlorazoxybenzol oder von Dichlormononitroazoxybenzol mit Salpetersäure. — Hiermit schloss die Reihe der Vorträge; vor Aufhebung der Sitzung sprach Hr. Fittig dem Vorsitzenden der 46. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte, Hr. Fresenius, für die Theilnahme, welche er der Section gewidmet und dem Secretair Hrn. Fresenius jun. für die Bereitwilligkeit, mit welcher er sich seinem Amte unterzogen, im Namen der Section seinen Dank aus. — Die Präsenzliste der letzteren wies die ansehnliche Zahl von 104 Namen auf.

Die Section für Agriculturchemie hielt 3 Sitzungen am 19., 20. und 23. September.

Am 19. September präsidirte Hr. Neubauer aus Wiesbaden. Die Sitzung wurde beinahe ganz durch 2 Vorträge von Hrn. Emil Wolff über Resultate von in Hohenheim ausgeführten Fütterungsversuchen ausgefüllt.

Hr. Wolff referirte zunächst über einen Versuch, welchen er in Gemeinschaft mit den HH. W. Funke und Dittmann ausgeführt hat, um über die Ausnutzung einiger wichtigen Futterstoffe durch Schweine Auskunft zu erhalten. Es wurde durch diese Versuche zunächst das Verhalten der Maikäfer als Futtermittel, namentlich die Verdaulichkeit derselben festgestellt; von den vorhandenen Stickstoffverbindungen waren 62 pCt., von der Futtersubstanz 83 pCt. verdaulich, welche Mengen auf die wasserfreie Substanz der Maikäfer bezogen 43.7 pCt. an Eiweissstoffen und 10.5 pCt. an Fett entsprechen. Das Chitin der Maikäfer ergab sich als ganz unverdaulich.

Ueber den Einfluss des Nährstoffverhältnisses auf die Ausnutzung ergab sich Folgendes: Als dieses durch Beigabe von reinem Stärkemehl zu Gerstenschrot auf 1:9 erweitert wurde, hatte dies auf die Verdauung des Gerstenschrots noch gar keinen deprimirenden Einfluss; erst bei einem Nährstoffverhältniss von 1:12 zeigte sich eine Verdauungs-Depression der Eiweissstoffe um 10 pCt. und der Fettsubstanz um 10 pCt., während die Kohlehydrate selbst bei diesem sehr weiten Nährstoffverhältniss noch vollständig zur Verdauung und Resorption gelangten. Das hohe Verdauungsvermögen der Schweine für Kohlehydrate wurde auch in Versuchen mit Maisschrot, bei ausschliesslicher Verabreichung desselben bestätigt gefunden, indem trotz des weiten Nährstoffverhältnisses (1:9.8) die Kohlehydrate zu 93 pCt., die Eiweissstoffe zu 84 pCt., die Fettsubstanz zu 76 pCt. als verdaulich sich erwiesen. Es scheint hiernach das Eiweiss des Körnerfutters

durch Beigabe von Stärkemehl bei den Schweinen eine verhältnismässig weit geringere Verdauungsdepression zu erleiden, als das Rohprotein im Raufutter bei den Wiederkäuern.

In weiteren Versuchen mit denselben Thieren wurden noch Erbsen, Bohnen und Cocosnusskuchen auf ihre Verdaulichkeit geprüft; von den Kohlehydraten (resp. stickstofffreien Extractstoffen) ergaben sich beziehungsweise 95, 91 und 88 pCt. als verdaulich, von den Eiweissstoffen 85, 78 und 73 pCt., von der Fettsubstanz 67, 63 und 53 pCt.

Schliesslich erwähnte der Redner, dass 100 Pfd. Zunahme des Lebendgewichtes der Thiere bei Fütterung mit Gerstenschrot und Maikäfern (mittleres Nährstoffverhältnis = 1:2.9) anscheinend mit 320, bei ausschliesslicher Fütterung von Gerstenschrot (Nährstoffverhältnis = 1:7.3) mit 384 und bei Verabreichung von Gerstenschrot und Stärkemehl (Nährstoffverhältnis = 1:10.5) mit 348 Pfd. wirklich verdaulich organischer Substanz bewirkt worden. Hierin waren an Eiweissstoffen beziehungsweise 83, 47 und nur 31 Pfd. enthalten, also namentlich im letzteren Falle so wenig, dass dies unmöglich für sich allein als Material für die Fettbildung genügen konnte, sondern hierbei wohl gleichzeitig Kohlehydrate thätig gewesen sein mussten.

Sodann referirte Hr. Wolff aus Hohenheim über Fütterungsversuche mit Hammeln und über die Verdauungsdepression, welche das Raufutter durch Beigabe von Rüben erleidet. Die Versuche wurden ausgeführt vom Berichterstatter, H. W. Funke und Kreuzhage. Es wurde eine grosse Anzahl von Einzelversuchen angestellt, jedoch konnte vorläufig und hauptsächlich nur über die Wirkung der Zuckerrüben auf die Verdauung des Raufutters berichtet werden. Als Raufutter diente theils ein sehr stickstoffreiches feines Wickenheu (mit 24 pCt. Rohprotein in der Trockensubstanz), theils gewöhnliches Wiesengrummet (mit 14.3 pCt. Rohprotein); in den verfütterten Zuckerrüben war das Nährstoffverhältnis = 1:11. Die beiden Raufutterarten zeigten sich bei ausschliesslicher Verabreichung als verhältnismässig leichtverdaulich (z. B. das Rohprotein des Wickenheus zu 78, des Wiesengrummes zu 66 pCt.); durch Beifütterung von Zuckerrüben in steigenden Mengenverhältnissen, so dass die Trockensubstanz derselben beziehungsweise 15, 28 und 48 pCt. von dem Gewicht des wasserfreien Raufutters betrug, ergab sich eine Verdauungsdepression für das Rohprotein im sehr stickstoffreichen Wickenheu von nur 1.2—2.5 und 6.8 pCt. im Wiesengrummet dagegen von 2.4—6.7 und 14.4 pCt. Bei der Wickenheufütterung war das Nährstoffverhältnis im Gesamtfutter (auf wirklich verdautes Eiweiss als Einheit bezogen) = 1:6, ferner = 1:7 und zuletzt = 1:8, bei der Wickenheufütterung dagegen ein weit engeres (1:2.8, 1:3.3 und 1:4). Aus dem Vergleich mit den Resultaten von ähnlichen Versuchen, welche schon

vor einigen Jahren in Hohenheim mit Beifütterung von Kartoffeln ausgeführt wurden, ergibt sich, dass die Zuckerrüben, obgleich das Nährstoffverhältniss darin fast dasselbe war, wie in den Kartoffeln von mittlerer Beschaffenheit, dennoch eine verhältnissmässig weit geringere, nur etwa halb so grosse Verdauungsdepression, zunächst für die Proteinsubstanz des Raufutters bewirkten, — ebenso wie die Kartoffeln in dieser Hinsicht wiederum von dem reinen Stärkemehl, bei gleichen Gewichtsmengen des Beifutters, übertroffen werden.

Am 20. September präsidirte Hr. E. v. Wolff aus Hohenheim.

Hr. Adolf Mayer aus Heidelberg referirte über die Aufnahme von Ammoniak durch oberirdische Pflanzentheile. Ueber die vorstehende, auch für die praktische Landwirthschaft wichtige Frage wurden im landwirthschaftlichen Laboratorium der Universität Heidelberg von ihm in Gemeinschaft mit einem Schüler, L. Koch, Versuche angestellt. Der Gegenstand hatte zuvor nur ein einziges Mal eine experimentelle Bearbeitung gefunden, und es wurde durch J. Sachs zu Tharand eine Bejahung der Frage nach der Ammoniak-assimilation durch oberirdische Pflanzentheile erreicht. Allein es liegen Gründe vor, an der Zuverlässigkeit des damals erzielten Resultates zu zweifeln, was vom Versuchsansteller (S.) selber in objectiver Weise indirect zugestanden worden ist.

A. Mayer und Koch haben in Heidelberg nach drei verschiedenen Methoden gearbeitet:

1. Mit Glasglocken und Gyps- oder Kautschukverschluss, wo die oberirdischen Pflanzentheile (annähernd) luftdicht eingeschlossen waren und ammoniakhaltige Luft durchgesaugt wurde. Die Wurzeln der Pflanzen tauchten in diesen wie in allen anderen Versuchen in Glasgefässe mit stickstofffreier Nährstofflösung, und zu denselben konnte kein Ammoniak gelangen;

2. in freier Luft. Dabei wurde die Nährstofflösung mit den Wurzeln von der zunächst an die Pflanze grenzende Atmosphäre durch eigenthümlich construirte Kautschukverschlüsse, durch welche die Stengel hindurchgingen, abgeschlossen. Die Ammoniakzufuhr zu einzelnen Versuchspflanzen wurde durch regelmässige Bepinselung mit verdünnter Ammoniaklösung bewirkt;

3. in Glaskästen von grösseren Dimensionen, die nicht luftdicht schlossen. Dabei war der Abschluss wie in 2. durch Kautschukverschlüsse an dem Halse der Gläser, welche die Wurzeln enthielten, hergestellt.

Nach der ersten Methode wurden folgende Resultate erzielt:

Kohlrüben (aus dem Lande versetzt).

	Trockensubstanz.	Stickstoff.	Stickstoff in Procent der Trockensubstanz.
Ursprüngliche Pflanzen	0.372 Gramm	0.0117 Gramm	} 2.7—3.6
	0.364 -	0.0100 -	
	0.357 -	0.0128 -	
Ohne NH ₃ im Freien	0.713 -	0.0128 -	1.8
Ohne NH ₃ in Glocken	0.715 -	0.0138 -	1.9
	0.779 -	0.0129 -	1.7
Mit NH ₃ in Glocken	1.090 -	0.0240 -	2.2
	1.562 -	0.0380 -	2.4.

Erbsen (aus den Samen).

	Trockengewicht.	Stickstoff.
Ursprünglich	0.235—0.261 Gramm	0.011—0.012 Gramm.
Ohne NH ₃	0.241 -	0.0152 -
Mit NH ₃	0.560 -	0.0221 -

Nach der zweiten Methode wurden unter Anderem folgende Resultate erhalten:

Weizen (aus dem Samen).

	Trockensubstanz.	Stickstoff.
Ursprünglich	0.043 Gramm	0.0011 Gramm.
Ohne NH ₃	0.160 -	0.0018 -
Mit NH ₃	0.324 -	0.0180 -

Nach der dritten Methode sind noch keine Versuche abgeschlossen.

Aus den angedeuteten und weiteren Versuchsergebnissen wurde geschlossen:

Sehr verschiedene in dieser Richtung untersuchte Pflanzen besitzen die Befähigung, mittelst ihrer oberirdischen Theile sowohl gasförmiges, als gelöstes kohlen-saures Ammoniak aufzunehmen und für ihre Stoffbildung zu verwenden. Ein normales Gedeihen der Pflanzen scheint bei Ausschluss der Stickstoffernährung durch die Wurzel unter den beobachteten Umständen unmöglich zu sein. Eine besondere Befähigung der Leguminosen für die superterrane Ammoniakassimilation oder gar für eine hervorragende Verwerthung der minimalen Menge von gebundenem atmosphärischem Stickstoff geht aus unseren Versuchen bis jetzt keineswegs hervor.

Hr. Kreuzler aus Poppelendorf berichtete über einige Versuche, betreffend „die Zulässigkeit der Will-Varentrapp'schen Methode der Stickstoffbestimmung für Albuminate.“

Dieselben ergaben im Widerspruche zu den Angaben von Seeger und Nowak, dagegen im Wesentlichen übereinstimmend mit den Beobachtungen von Märcker und von Petersen, dass die Methode der Natronkalk-Verbindung auch in ihrer Anwendung auf Albuminate

eine principielle Fehlerquelle nicht einschliesst. Vielmehr wurden Resultate erhalten, welche von den Ergebnissen der volumetrischen Analyse nicht mehr als zulässig abweichen, gleichviel, ob dabei nach dem Titrirverfahren oder mittelst Platinchlorid gearbeitet wurde. Referent widerspricht der Angabe von Seeger und Nowak, dass die Produkte der Verbrennung von reinem Zucker mittelst Natronkalk auf Platinchlorid eine reducirende Wirkung ausübten und vermochte auch nicht irgend einen Einfluss des den Albuminaten beigemengten Zuckers auf das Resultat der Analyse zu constatiren.

Redner gedenkt schliesslich der keineswegs neuen Thatsache, dass der käufliche Natronkalk nur selten ganz frei von Stickstoff ist, dagegen häufig solche Mengen von Nitraten, resp. Nitriten enthält, dass dieselben im Stande sind, das Resultat der Analysen völlig unzuverlässig zu machen. Reiner Zucker lieferte durch seine reducirende Wirkung auf diese Beimengungen nicht selten so viel Ammoniak, dass sich daraus ein Stickstoffgehalt von 0.7 pCt. und darüber für den Zucker würde berechnen lassen. Dem entsprechend müssen natürlich die Resultate der Stickstoffbestimmungen in allen den Fällen zu hoch ausfallen, wo die vorgelegte Schicht unvermengten (d. h. mit der Substanz nicht in directer Berührung befindlichen) Natronkalks verhältnissmässig klein genommen wird. Legt man dagegen eine irgend längere Schicht Natronkalk vor, so wird durch den Nitratgehalt desselben ein Theil des Ammoniaks mit Leichtigkeit wieder verbrannt und die Resultate müssen um ein Bedeutendes zu niedrig ausfallen.

Zum Schlusse folgten Seitens des Hrn. Fleischer aus Weende: Mittheilungen über einem neuen Respirationsversuch mit Schafen. Nachdem von Hrn. W. Henneberg in den „Neuen Beiträgen zu einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer“ entworfenen Plan sollen auf der Versuchstation Weende mit Hilfe des Respirationsapparates die Aenderungen im Stoffwechsel des Wiederkäuers studirt werden, welche mit Aenderung der Stoffzufuhr eintreten. Im Sommer 1872 wurde mit der Ausführung des Versuchsplanes begonnen und das Studium der Einwirkung einer einseitigen Vermehrung des Futtereiweiss in Angriff genommen.

Zu den Versuchen, welche unter den Augen von W. Henneberg vom Vortragenden und Dr. K. Müller ausgeführt wurden, dienten 2 vierjährige Hammel. In einer ersten Periode erhielten dieselben ein Fundamentalfutter, bestehend aus 750 Gramm Wiesenheu und 200 Gramm Gerstenschrot pro Tag und Kopf. In einer zweiten und dritten Periode wurde durch Einführung von Weizenkleber in die Futterration unter entsprechender Verminderung des Schrotes das Eiweiss derartig gesteigert, dass sich das Futterprotein in den drei Perioden verhielt wie

1 : 2 : 3,

während die stickstofffreien Nährstoffe des Futters nahezu dieselben blieben. Es kamen auf 1 Kilo Lebendgewicht der Thiere in Periode I: 2.3, in Periode II: 4.9, in Periode III: 7.5 Gramm stickstoffhaltige, und in allen Perioden etwa 12 Gramm stickstofffreie Nährstoffe. In einer vierten Periode wurde wieder das Futter der ersten Periode gereicht. Das Verhältniss der verdauten Nährstoffe (Nh: Nfr.) betrug in der ersten und vierten 1: 10, in der zweiten und dritten 1: 3.5, resp. 1: 2.3.

Bezüglich der Ausnutzung des Futters theilt der Vortragende folgende Beobachtungen mit.

Betrachtet man den Kleber als völlig verdaulich, so ergaben sich für die Ausnutzung folgende Zahlen.

Es wurden in Procenten verdaut:

Futter.	Trocken- substanz.	Protein.	Rohfaser.	Nfr. Extract- stoffe.
Heu + Schrot . . .	64.0	59.4	60.5	70.7
Heu + Schrot Kleber (schwache Ration) .	62.3	58.8	59.1	69.1
Heu + Schrot Kleber (starke Ration) . .	60.7	54.3	60.5	67.5.

Die geringe für die Ausnutzung der Trockensubstanz, des Proteins und der Nfr. Extractstoffe beobachtete Depression erklärt sich zum Theil aus den kleinen Aenderungen, welche das „Fundamentalfutter“ durch Verringerung der Schrotration erfährt. Die Zahlen zeigen einerseits, dass der Kleber als völlig verdaulich anzusehen ist, andererseits, dass selbst eine starke Kleberdosis fast ohne Einfluss ist auf die Ausnutzung des Rauhfutters.

Die Versuche ergeben ferner in Uebereinstimmung mit den früheren in Weende erhaltenen Resultaten, dass der zur Verdauung gelangende Theil der Holzfaser die Zusammensetzung der Cellulose besitzt. Der verdauter Theil derselben hatte im Mittel der Versuche folgende Zusammensetzung:

44.5 pCt. C. 6.08 H. 49.47 O.

Nach früheren Weender Untersuchungen compensiren sich die verdauter Menge der Rohfaser und die unverdauter der Nfr. Extractstoffe derartig, dass die Summe der N. freien Extractstoffe im Futter gleich ist der Summe aus verdauter Rohfaser und verdauten Nfr. Extractstoffen.

Bei diesen Versuchen wurden pro Kopf und Tag in Grammen verdaut:

	Rohfaser.	Nfr. Extract- stoffe.	Summe.	Im Futter vorhan- dene Nfr. Extract- stoffe.
bei Heu + Schrot . . .	127.1	308.5	435.6	436.5
Heu + Schrot Kleber (schwache Ration) .	115.8	304.4	420.2	428.7
Heu + Schrot Kleber (starke Ration) . .	129.0	308.5	437.5	430.9.

Oder: in Procenten der Futterextractstoffe wurden an Rohfaser und Nfr. Extractstoffen verdaut:

99.8 98.0 101.5.

Ein Vergleich der jetzt und früher gefundenen Zahlen bestätigt die alte Erfahrung, dass kleinere Thiere verhältnissmässig mehr Material zum Aufbau ihres Körpers gebrauchen, als grössere.

23. September. Präsident Hr. Alex. Müller aus Berlin.

Hr. Wildt aus Proskau sprach über Verauche über Hippursäureausscheidung, ausgeführt auf der Versuchsstation Proskau von den HHrn. H. Weiske, E. Wildt und O. Pfeiffer. Meissner fand bei Fütterung von Kaninchen mit Mohrrüben keine Hippursäure im Harn, wohl aber, wenn den Mohrrüben Rohfaser beigemischt war und schloss daraus, dass die Cuticularsubstanz der für die Hippursäurebildung wesentliche Körper sei.

Hofmeister verfütterte an Schafe Kleeheu und Wiesenheu; bei ersterer Fütterung wurden nur ganz geringe, bei letzterer bedeutende Quantitäten Hippursäure im Harn ausgeschieden; er zog daraus den Schluss, dass nicht die Cuticularsubstanz, sondern vielleicht das Protein die Muttersubstanz der Hippursäure sei. Zu positiven Resultaten gelangte jedoch Hofmeister bei dem von ihm eingeschlagenen Versuchungsverfahren (Trennung der einzelnen Bestandtheile des Wiesenheues und Verfütterung desselben) nicht.

Zur weiteren Beurtheilung dieses Gegenstandes wurden auf der Versuchsstation Proskau Kaninchen auf verschiedene Weise gefüttert. Die Thiere befanden sich in Ställchen mit doppeltem Boden; der obere bestand aus starkem Messingdraht, unter dem ein zweiter trichterförmiger Boden angebracht war, so dass die Gesamtmenge des Harns in einem untergestellten Glase gesammelt werden konnte, während die festen Excremente auf dem Drahtboden zurückblieben.

Zur Untersuchung wurde jedesmal der binnen 24 Stunden entleerte Harn verwendet und an 4 Tagen Stickstoff, Hippursäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure bestimmt. Jedem Versuche ging eine Vorfütterung von 5 Tagen voraus.

Als Resultat ergab sich, dass bei Fütterung mit reinem Gras (ohne Wiesenkräuter) nur ganz geringe Mengen eines stark gefärbten Bodensatzes, bei Grünklee fütterung geringe Mengen Hippursäure, bei

Wiesengras und Wiesenheu fütterung (Gras mit den Wiesenkräutern) dagegen bedeutende Quantitäten von Hippursäure im Harn zur Ausscheidung gelangten. Da die Fütterung mit reinem Gras und mit Grasklee Wiesenkräuter in zwei verschiedenen Perioden dasselbe Resultat ergab, so liegt die Vermuthung nahe, dass die bei Wiesenheu fütterung regelmässig vorhandene bedeutende Hippursäureausscheidung nicht von Gras, sondern von den dem Gras beigemengten Kräutern herrührt. Versuche, die in dieser Richtung noch weiter ausgedehnt werden sollen, bestätigten dies. Z. B. wurden bei Fütterung mit *Leontodon Taraxacum*, welches in dem Wiesengras in grösster Menge enthalten war, nicht unbedeutende Quantitäten Hippursäure im Harn ausgeschieden.

Durchschnittlich wurden ausgeschieden:

Bei reiner Grasfütterung auf 1 Thl. N.	0,139 Hippursäure.
„ Grünklee fütterung auf 1 Thl. N.	0,433 „
„ Wiesengras fütterung (incl. Kräuter) auf 1 Thl. N.	1,556 „
Dasselbe getrocknet auf 1 Thl. N.	1,157 „
Bei Fütterung von Leont. tarax auf 1 Thl. N.	1,636 „

Hr. Prof. Neubauer und v. Canstein sprachen über die Saftbewegung in der Weinrebe, über die Quantitäten von Rebthranenflüssigkeit, die eine Rebe im Frühjahr zu liefern im Stande ist, über die dabei stattfindenden Druckgrössen, sowie über die qualitative Beschaffenheit dieser Flüssigkeit, in welcher weinsteinsaurer Kalk, phosphorsaurer Kalk, Salpeter, Ammoniak, Zucker, Inosit und Gummi nachgewiesen wurden.

Hr. A. Mayer aus Heidelberg sprach über statistische Behandlung der Felddüngungsergebnisse, Hr. E. v. Wolff aus Hohenheim über Wasserkulturen und über den Einfluss verschiedener Mengen von Phosphorsäure auf die Entwicklung der Haferpflanze.

Die Versuche wurden in sogenannten Zuckergläsern von je 1600 CC. Inhalt in der Weise angestellt, dass in jedem Glase 6 Haferpflanzen vom Keime an bis zur Reife vegetirten. Die Concentration der Lösung war überall $\frac{1}{4}$ pro mille und zwar wurde diese Concentration während der Vegetationszeit durch Zusatz der entsprechenden Nährstoffmenge dreimal (von etwa 3 zu 3 Wochen) aufs Neue hergestellt, so dass im Ganzen den Pflanzen in jedem Glase 1.6 Grm. Gesamt-Nährstoff zur Verfügung standen, mit Einschluss der Stickstoffnahrung (Salpetersäure), welche fast die Hälfte von dem ganzen Gewichte der aufgelösten Salze ausmachte. Die Lösungen verhielten sich nur im Phosphorsäuregehalt, wie unten angegeben ist, von einander verschieden, bezüglich aller anderer Nährstoffe aber fast ganz gleich. Wenn die Blätter der jungen Pflanzen eine Neigung zum Gelbwerden zeigten, wurde eine kleine Menge von Ferrosulfat (pro

Glas nur 2 oder höchstens 4 CC. einer Lösung, welche in 100 CC. 1 Grm. des Salzes enthielt) hinzugefügt; nach erfolgter Halmbildung war ein derartiger Zusatz nicht mehr erforderlich. — Die sämtlichen Nährstofflösungen waren frei von Kieselsäure und auch in der Asche der geernteten Haferpflanzen wurde stets nur sehr wenig, höchstens 1 bis 2 pCt. Kieselsäure gefunden.

Die hier zunächst in Betracht kommenden Zahlen, überall auf je 1 Glas und 1 Jahrgang berechnet, sind folgende:

Nr. des Versuches.	Phosphorsäure i. d. Lösung. Milligrm.	Trockensubst. d. ganz. Pfl. Grm.	Phosphorsäure in Proc. der Trockensubst.	Trockensubst. in	
				Körnern. Grm.	Stroh. Grm.
1 . .	230.4	20.712	1.11	4.817	11.054
2 . .	155.4	18.646	0.83	3.361	10.931
3 . .	97.9	18.303	0.53	2.711	11.052
4 . .	49.4	15.550	0.33	2.473	10.234
5 . .	33.0	11.470	0.28	1.766	7.258
6 . .	24.8	8.944	0.27	1.771	5.224
7 . .	14.8	5.465	0.27	1.043	3.014
8 . .	0	2.058	?	0.341	1.059

Verhältniss von Körnern zu Stroh wie	Phosphorsäure in Proc. d. Reinsäure		
	Körner und Stroh. zus.	Stroh allein.	Körner allein.
1 : 1.90	23.6	18.9	43.9
1 : 3.25	16.7	11.8	40.6
1 : 4.07	12.3	7.9	39.3
1 : 4.14	9.5	4.4	37.7
1 : 4.11	—	—	—
1 : 2.95	7.4	4.7	39.4
1 : 2.90	—	—	—
1 : 3.20	—	—	—

In Nr. 1 bis 3 ist die Menge des durchschnittlich producirtten Strohes ($\frac{1}{2}$ Zoll über dem Wurzelknoten abgeschnitten) eine fast absolut gleiche; in Nr. 4 vermindert sich dieselbe ein wenig, von Nr. 5 bis 8 dagegen sehr bedeutend und ganz entsprechend der geringen Menge der dargebotenen und aufgenommenen Phosphorsäure. Man kann daraus entnehmen, dass wenn wegen Mangel an aufnehmbarer Phosphorsäure der Gehalt davon in der Trockensubstanz der ganzen Pflanze bis auf 0.33 pCt. und noch etwas tiefer sinkt, die Pflanze in allen Theilen zu einer geringeren Ausbildung gelangt. Es befindet sich dies auch im Einklange mit den Untersuchungen des unter normalen Verhältnissen gewachsenen Feldhafers, welcher bei guter Ausbildung in der Trockensubstanz (Stroh und Körner zusammengerechnet) durchschnittlich 0.44 pCt. Phosphorsäure enthält.

Sehr bemerkenswerth ferner ist es, dass in Nr. 1 bis 3, wo das Strohgewicht ein fast gleiches war, die Körnerbildung mit der Steigerung der Phosphorsäurenahrung entschieden eine immer vollkommene wurde. Dies war ganz besonders bei Nr. 1 zu beobachten, denn in der betreffenden Lösung hatten die Pflanzen ohne Ausnahme in jedem Jahre eine reichliche Anzahl von Körnern gebildet (jährlich 140 bis 120, durchschnittlich 180 vollkommene Körner, von denen 1000 Stück im lufttrockenen Zustande 38.2 Grm., wasserfrei 325 Grm. wogen), während in allen an Phosphorsäure ärmeren Lösungen die Körnerbildung, je nach den Witterungs- und sonstigen Verhältnissen, eine sehr wechselnde und stets weit geringere war. Man kann daher den körnertragenden Pflanzen an Phosphorsäure kaum jemals zu viel zur Aufnahme darbieten, während dies bezüglich der Stickstoffnahrung und auch des Kali's unter Umständen der Fall ist. Die grössere Phosphorsäuremenge wirkt immer wenigstens insofern günstig, als unter ihrem Einfluss die reichliche und vollkommene Körnerbildung um so mehr gesichert ist, wenn auch die geerntete Körnermenge bei weniger Phosphorsäurenahrung unter besonders günstigen äusseren Umständen eine eben so grosse sein kann.

In der Reinasche der Körner ist der procentische Gehalt an Phosphorsäure keinen grossen Schwankungen unterworfen und beträgt durchschnittlich 40.2 pCt., sehr nahe übereinstimmend mit dem Gehalt der kieselensäurefreien Reinasche der Körner des Feldhafers = 41.3 pCt.; auf die Trockensubstanz der Körner berechnet ist die Differenz eine etwas grössere (bei Wasserhafer = 1.00 pCt. und bei Feldhafer = 0.723 pCt.), aber doch bei weitem nicht so gross und so schwankend, wie für die Trockensubstanz des Strohes sich ergibt (Feldhafer durchschnittlich = 0.220 und Wasserhafer von 0.189 bis 0.813 pCt.). In Procenten der Reinasche sinkt die Phosphorsäuremenge bei dem Stroh des Wasserhafers nach den obigen Versuchen schliesslich auf 4.4 pCt., während dieselbe in der kieselensäurefrei gedachten Asche des Strohes vom Feldhafer im Mittel 9.1 pCt. beträgt.

Nach dem Mitgetheilten scheinen in der That die Wasserkulturen recht wohl dazu benutzt werden zu können, um über das Minimum der einzelnen Nährstoffe, welches noch zur vollkommenen Ausbildung einer Pflanze erforderlich ist, Aufklärung zu erhalten.

In der mineralogischen Section wurden folgende Vorträge von speciellerem chemischem Interesse gehalten.

Hr. Flight berichtete über die Farbe der Diamanten nach Versuchen von Hrn. N. Story Maskelyne und ihm selbst: Die Ursache der Färbung der Diamanten sei seit lange ein Problem. Durch Erhitzen verschwinde dieselbe vorübergehend oder bleibend. Ein von Hrn. Coster in Amsterdam 1867 in Paris ausgestellter rosenfarbiger Diamant von 29 Carat wurde durch diffuses Tageslicht in vier Mi-

nuten farblos und nahm durch Erhitzen in Aebest seine Farbe wieder an und behielt sie bei Abschluss des Tageslichts. Zu den folgenden Versuchen dienten zwei Diamanten vom Vaal-Fluss von schmutzig gelber Farbe, deren einer verändernden Versuchen unterworfen ward, während der andere zum Vergleich zurückbehalten wurde. Der erstere ward durch Erhitzen im Wasserstoffstrom in einem Porcelanrohr zur Rothgluth nach dem Erkalten farblos und nahm am Tageslicht seine Farbe wieder an. Auch beim Steigern der Temperatur und Anwendung von Chlor statt Wasserstoff blieb das Resultat dasselbe. Nach dreitägigem Bewahren im Dunkeln war der Stein noch farblos und gewann wieder am Tageslicht die Farbe zurück. Es scheint, dass diese Erscheinung mit der Phosphorescenz zusammenhängt, welche gewisse Diamanten am Licht gewinnen.

Von Demselben wurde über die von ihm und Hrn. N. Story-Maskelyne ausgearbeitete Destillationsmethode zur Bestimmung der Kieselsäure berichtet.

Obgleich bereits im Jahre 1870 in den „*Philosophical Transactions*“ beschrieben, sind doch einige einzuhaltende Vorsichtsregeln mittheilenswerth und die Form, welche die Methode jetzt angenommen hat. Eine Platinretorte von 30 cc. Inhalt ist mit einer Röhre versehen, welche nahe bis an ihren Boden reicht. Eine engere Röhre ist seitlich oberhalb des Tubulus der Retorte in die erste Röhre eingefügt und dient zum Zuleiten von Wasserstoff. Die weitere Röhre kann entweder mit einem Platinstopfen oder einem Platintrichter geschlossen werden, welcher oben mit einem Stopfen unten mit einer feinen Oeffnung versehen ist. Aus der Retorte tritt oben unterhalb ihres Halses ein gerades Abtheilungsrohr aus, das in eine rechtwinklich gebogene Platinröhre gut passt. Der verticale Arm der letzteren erweitert sich zu einem Cylinder, welcher bis an den Boden eines Reagenzrohrs reicht. Dieses Reagenzrohr, in welchem er durch einen Kork befestigt ist, fasst bei gehöriger Füllung 7.5 cc. oder 6.6 Gramm Ammoniaklösung vom spec. Gew. 0.88. Das abgewogene Mineral wird in die Retorte eingeführt, der tubulirte Platinstopfen in die Röhre mit Caoutschukfirnis und Caoutschuk befestigt. Man lässt dann einen Trichter voll von etwa 32 procentiger sehr reiner Flusssäure (frei von Basen und Kieselsäure) einfließen, entfernt den Trichter und schliesst die Oeffnung. Darauf wird die Retorte, indem Wasserstoff oder Luft durchgeleitet wird, zwei Stunden lang im Wasserbade digerirt. Hierbei destillirt nur eine Spur von Fluorsilicium über; aber das Mineral ist zersetzt. Man erhitzt dann weiter im Paraffinbad auf etwa 132° und jetzt beginnt das Fluorsilicium überzugehen. In der Ammoniakflüssigkeit zeigen sich Flocken von Kieselsäure; sie wird wolkig und in 5—10 Minuten ist die Operation beendet. Man wiederholt dann die Operation mit frischer Flusssäure und frischem Ammoniak, um zu

sehen, ob sie vollständig vor sich gegangen ist. Die zweistündige Erhitzung im Wasserbade ist zu ihrem Gelingen wesentlich. Zusatz von Schwefelsäure in die Retorte verzögert die Destillation des Fluorsiliciums.

Die Ammoniaklösungen werden in einer Platinschale verdunstet während die Kieselsäure sich löst. Man lässt die Lösung des fluor-kieselsauren Ammoniums abkühlen, setzt Chlorkalium in kleinem Ueberschuss und die nöthige Menge von absolutem Alcohol zu und wägt das Kieselfluorkalium. Die Genauigkeit geht aus einem Vergleich dieser Methode mit der durch Schmelzung hervor. Ein Diopsidcrystall gab

Kieselsäure

durch Schmelzung		durch Destillation
1.	2.	3.
53.51	53.54	53.46.

Sie hat den Vorthell, dass das Fluorkieselkalium viermal so viel wiegt, als die entsprechende Kieselsäure. Da die Methode für Meteoriten angewendet wurde und das Silicati darin häufig nur 0.2 gr. betrug, ist dieser Vorthell von Bedeutung. Die nicht gelatinisirenden meteorischen Silicate, Angit, Eustatit und Bronzit sowie Asmannit und rhombische Kieselsäure der Siderolithen von Breitenbach, Steinbach und Bittersgrün sind auf diese Weise analysirt worden.

Herr Flight berichtete endlich noch über die Versuche von W. Douglas Hermann und N. Story Maskelyne betreffe die Darstellung und Form von Phosphorkrystallen. Ein Stück Phosphor ward in eine Röhre neben deren Ende gelegt, die Luft durch Sprengel's Pumpe aus ihr entfernt und dieselbe dann zugeschmolzen und im Dunkeln aufbewahrt. Nach einigen Stunden, zuweilen gleich nach dem Zuschmelzen zeigen sich eine Reihe glänzender Punkte, die innerhalb zweier oder dreier Tage zu deutlichen Krystallen anwachsen. In einem Monat bis sechs Wochen erreichen diese einen Durchmesser von 3—5 Millimetern. Sie sind farblos, durchsichtig, diamantglänzend und stark lichtbrechend. Am Licht werden sie gelb und undurchsichtig. Sie zeigen die Flächen des Würfels Octaeders, Dodekaeders, Tetrakishexaeders, Triakisoctaeders und Icosittraeders.

Aus der zweiten allgemeinen Sitzung ist der Vortrag von Herrn Virchow über die Bedeutung der Naturwissenschaften für die sittliche Erziehung der Menschheit als eines der wesentlichsten Momente in der Wiesbadener Versammlung hervorzuheben.

In derselben Sitzung ward auf Antrag von Herrn Löwig als nächster Versammlungsort Breslau bestimmt.

Möge die nordische Stadt eine so erfolgreiche und befriedigte Versammlung von Naturforschern bei sich beherbergen, wie sie in diesem

Jahre in Wiesbaden getagt hat. Mögen vor allem die Wolken vom Horizonte verschwinden, welche Oken's Werk gegenwärtig bedrohen!

Die Geologen, Meteorologen und Astronomen sowie die Anthropologen und verschiedene Branchen der Medicin haben ebenso viele jährliche Specialversammlungen aberaumt ohne, wie es scheint, zu bedenken, dass der grösste Reiz der Naturforscherversammlungen auf dem Zusammentreffen von Forschern aller Fächer beruht. Die Gründe, welche zu diesen Absonderungen geführt haben, nämlich der Vorwurf, dass die für die Naturforscherversammlungen gewählten Orte den Specialinteressen der genannten Fächer nicht immer dienlich seien, sowie dass zu viel Zeit bei den Naturforscherversammlungen durch Feste vergeudet werde, diese Gründe, soweit sie stichhaltig sind, müssen sich bei allseitigem guten Willen unschwer beseitigen lassen.

381. A. Henninger, aus Paris 26. November 1873.

Académie, Sitzung vom 10. November.

Die vor der Académie von Neuem aufgeworfene Frage der Unschädlichkeit der Bleiröhren bei Wasserleitungen wurde durch Versuche der HH. Belgrand und Le Blanc entschieden bejaht. Die neuen Versuche bestätigen vollständig die schon vor langer Zeit gemachten Beobachtungen und zeigen, dass nur reines destillirtes Wasser Blei erheblich angreift, und dass geringe Salzmengen (besonders Calciumsalze) das Metall vor jeglicher Oxydation schützen.

Im Gegensatze hierzu theilt Hr. Fordos mit, dass beim Schütteln von Bleikörnern mit Wasser eine gewisse Menge Bleicarbonat gebildet wird, und dass daher das übliche Reinigen von Flaschen mit Bleischrot vollständig zu verwerfen ist.

Hr. Berthelot zeigt, dass das Argument von Lagrange gegen die von Lavoisier aufgestellte Theorie des Athmungsprocesses nicht zutreffend ist, trotzdem es zu einem richtigen Schlusse geführt hat. Würde in der That aller von dem Blute aufgenommene Sauerstoff in den Lungen selbst zur Verbrennung verbraucht, so wäre, wie Hr. Berthelot mit Hilfe der thermischen Constanten darthat, die entwickelte Wärme nur sehr gering (für jede Einathmung ungefähr 0.1 Cal., d. i. fähig, 100 Grm. Wasser um 1° in der Temperatur zu erhöhen) und keinesfalls so bedeutend, dass, wie Lagrange meinte, eine Zerstörung der Lungen zu befürchten wäre, oder dass man selbst eine erhebliche Temperaturerhöhung dieses Organs beobachten könnte.

Hr. F. M. Raoult hat die Löslichkeit des Ammoniakgases in Wasser und verschiedenen Salzlösungen bestimmt. Neben einer Reihe von Zahlenresultaten stellt er folgendes Gesetz auf, welches bei allen

Salzlösungen, deren Siedepunkt 110° nicht überschreitet, anwendbar ist: Die Differenz zwischen den Löslichkeitscoefficienten des Ammoniaks im Wasser und in Lösungen desselben Salzes von verschiedenen Concentrationen ist dem Gewicht des in einem bestimmten Volumen der Lösung (vor der Ammoniakabsorption gemessen) enthaltenen Salzmenge proportional.

Hr. V. Roussel hat in verschiedenen Basalten der Umgegend von Clermont-Ferrand den Gehalt an Titan und Vanadium bestimmt und Zahlen erhalten, welche zwischen 0.707 und 2.378 pCt. Ti und 0.006 und 0.023 pCt. V liegen.

Nach Hrn. E. Riffard ist die Menge Rohrzucker, welche die Ausfällung einer bestimmten Proportion Eisenoxyds verhindert, constant; so erfordern 1 Grm. Eisen, als Chlorid in einer neutralen Lösung enthalten (durch Auflösen von krystallisirtem Eisenchlorid bereitet), 25.87 Grm. Zucker, um durch Ammoniak nicht mehr ausgefällt zu werden. — Hat man vorher die Eisenchloridlösung etwas angesäuert und während langer Zeit auf 100° erhitzt, so hat das Chlorid eine Veränderung erlitten und erfordert alsdann 27.10 Grm. Zucker. Der Verfasser gründet hierauf ein Verfahren der Zuckerbestimmung, indem er die Menge Eisenchlorid ermittelt, welche man einer ammoniakalischen Lösung einer bestimmten Menge Zucker zusetzen kann, ohne eine Trübung hervorzubringen. Der unkrystallisirbare Zucker wird vorher mit starkem Alkohol entfernt, und ausserdem werden etwa vorhandene Kalksalze mittelst Ammoniumoxalat ausgefällt.

Academie, Sitzung vom 17. November.

Hr. L. Pasteur legt der Academie eine interessante Abhandlung über die Veränderungen, welche das Bier erleidet, und über sein neues Verfahren der Bierfabrication vor. Er thut dar, dass alle Veränderungen des Biers durch die Entwicklung mikroskopischer Organismen (von ihm Krankheitsfermente benannt) bedingt werden, dass diese Fermente theils aus der Luft, theils aus den Rohprodukten abstammen; dass das Bier, sobald es frei von diesen Fermenten ist, vollkommen haltbar ist, welches auch die Temperatur bei seiner Fabrication oder Aufbewahrung sein mag. Endlich zeigt Hr. Pasteur, dass alle nach den bisherigen Verfahren gebrauten Biere Keime dieser Fermente enthalten und folglich die Ursache ihres Verderbens in sich tragen. — Hr. Pasteur schlägt zur Verbütung dieser Uebelstände und zur Herstellung eines sehr lange haltbaren Bieres vor, die gehopfte Maische in einem geschlossenen Raume, durch den gleichzeitig ein Strom von Fermenten befreiter Kohlensäure oder Luft geleitet wird, erkalten zu lassen und dann reine Hefe hinzuzusetzen. Unter diesen Umständen kann die Gährung bei einer verhältnissmässig hohen

Temperatur füglich ohne Eierverbrauch ausgeführt werden, ohne dass man eine Säuerung oder sonstige Veränderung des Biers zu fürchten hätte. Die einzige Schwierigkeit liegt in der Beschaffung reiner Hefe, denn alle Hefen sind unendlich zusammengesetzte Mischungen, welche besonders schon die oben erwähnten Krankheitsfermente enthalten. Letztere entwickeln sich viel rascher bei Abschluss von Sauerstoff und sterben nach und nach bei Zutritt dieses Gases ab. Hr. Pasteur gründet hierauf ein Verfahren zur Beschaffung geringer Mengen reiner Hefe, welche er dann in passenden Mitteln cultivirt und vervielfältigt.

Das nach diesem Verfahren bereitete Bier erleidet mit der Zeit nicht das geringste Sauerwerden, es scheint vielmehr sich zu verbessern.

Hr. Lecoq de Boisbaudran beschreibt die Spectren des Bleies, des Thalliums, Lithiums und Chlorgolds und studirt die Veränderungen, welche die Linien dieser Spectren unter dem Einflusse der Temperatur, des Condensators und der Concentration der angewendeten Metalllösung erleiden. Für das Lithium beschreibt er eine neue Linie von der Wellenlänge 413, welche man leicht beobachten kann, wenn man den Inductionsfunken auf geschmolzenes Lithiumcarbonat überschlagen lässt.

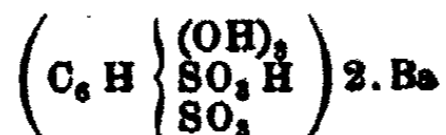
Hr. T. P. Truchot hat die in Luft auf verschiedenen Höhen erhaltene Ammoniakmenge bestimmt und gefunden, dass sie bedeutend mit der Höhe wächst. So fand er in Clermont-Ferrand (395 Meter über dem Meeresspiegel) 0.93—2.76 Milligr. per Cubikmeter Luft, auf dem Gipfel des Puy-de-Dôme (1446 Meter) 3.18 Milligr. und auf dem Gipfel des Pic de Sancy (1884 Meter) 5.55 Milligr. per Cubikmeter Luft.

Hr. Bichat legt der Academie seine Abhandlung über das Rotationsvermögen der Hyposulfate vor, worüber ich schon berichtet habe. — Wie bekannt, drehen viele Aether des Mannits die Ebene des polarisirten Lichtes; aber man hat an dem Mannit selbst bis jetzt ein Rotationsvermögen nicht beobachten können. — Hr. Vignon ist es gelungen, die Activität des Mannits festzustellen, indem er denselben in einer wässrigen Lösung von Borsäure oder Natriumbiborat auflöste, welche, wie Hr. Vignon versichert, nicht auf diesen Alkohol ätherificirend einwirken. Die Borsäure, und besonders der Borax, erhöhen das Rotationsvermögen des Mannits, wie sie das der Weinsäure vergrößern, und ermöglichen daher, dasselbe direct zu beobachten.

An diese Mittheilung anknüpfend theilt Hr. Pasteur mit, dass es Hrn. Bichat gelungen, das Rotationsvermögen des Mannits direct festzustellen, indem er eine 4 Meter lange mit wässriger Mannitlösung gefüllte Röhre anwandte.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 21. November.

Hr. Personne hat die Sulfosäuren des Pyrogallols untersucht. Wenn man dieses Triphenol mit Schwefelsäure zusammenbringt, so findet Temperaturerhöhung statt, und die Mischung geseht nach einiger Zeit zu einem dicken Brei. Das entstandene Produkt ist die Disulfosäure $C_6H \left\{ \begin{array}{l} (OH)_2 \\ (SO_3H)_2 \end{array} \right.$; dieselbe krystallisirt und enthält 3 Mol. Krystallwasser. Ihr saures Bariumsals



bildet krystallinische, sehr wenig lösliche Krusten, die $2H_2O$ enthalten. Versucht man, die Säure vollständig mit Barytwasser zu sättigen, so tritt blaue Färbung ein, und die Flüssigkeit setzt ein indigoblaues, unlösliches Pulver ab, welches durch Reduktionsmittel entfärbt wird. Nimmt man die Sättigung bei Luftabschluss vor, so erhält man ein weisses krystallisiertes Salz, das sich an der Luft blau färbt.

Hr. Personne verwandelt die Disulfosäure in die schon bekannte Monosulfosäure $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} (OH)_2 \\ SO_3H \end{array} \right.$ indem er erstere mit Wasser bei 125° theilweise verseift. Die Monosulfosäure krystallisirt und enthält $2\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser. Das Barytsalz ist leichter löslich, als das der Disulfosäure und krystallisirt in clinorhombischen Pyramiden. Bei Gegenwart eines Ueberschusses von Baryt tritt eine violette Färbung ein, welche in Gelb übergeht.

Hr. Personne theilt ferner Versuche über die Conservirung thierischer Stoffe durch Chloral mit. Taucht man Muskelfleisch in 10procentige Chlorallösung und lässt es darauf trocknen, so verwandelt es sich in eine harte Masse, die vollständig das Aussehen des frischen Fleisches beibehält und an der Luft unveränderlich ist. Das Fleisch besitzt durchaus keinen Chloralgeruch, enthält aber bis zu 14 pCt. Chloral, chemisch gebunden. Mit Albumin erhält man eine äbuliche Verbindung, die äusserlich dem Albumin gleicht, aber 12.56 pCt. Chlor, oder 17.50 pCt. wasserfreien Chlorals enthält und folglich, bei Annahme der Albuminformel von Lieberkühn, folgende Zusammensetzung besitzt:



In Anschluss hieran bemerkt Hr. A. Gautier, dass sehr verdünnte Blausäure (0.1procentige) thierische Stoffe vollständig conservirt.

Hr. Friedel theilt im Namen des Hrn. Carnot eine Notiz über ein Wismuthlager in Frankreich, in dem Département de la Corrèze mit.

Hr. Friedel hat versucht, nach dem Rose'schen Verfahren möglichst grosse Trydimit-Krystalle darzustellen. Durch Zusammenschmelzen grösserer Mengen gefällter Kieselsäure mit Phosphorsalz und etwas Natriumphosphat hat er Krystalle von Trydimit erhalten, welche jedoch noch zu klein waren, um zu Messungen dienen zu können. Hr. Friedel bestätigt die Resultate, welche Hr. v. Rath an natürlichem Trydimit erhalten hat und nach denen dieses Mineral reine Kieselsäure ist; denn es enthält nur $\frac{1}{100}$ fremder Bestandtheile.

382. Specificationen von Patenten für Frankreich.

95092 und Zusatz. Prache, Algier. „Bereitung von Natriumcarbonat.“

Datirt 4. März 1872.

Das Verfahren soll besonders die Wiedergewinnung des bei der Sodafabrication verloren gehenden Schwefels erzielen. Das Natriumsulfat wird mit gestossener Steinkohle erhitzt, die Masse mit Wasser ausgelaugt und das gelöste Schwefelnatrium durch Kohlensäure zersetzt. Der entwickelte Schwefelwasserstoff wird in Wasser, in dem Eisenoxydhydrat suspendirt ist, aufgefangen und durch das Oxyd unter Absatz von Schwefel zersetzt.

In einem Zusatze ändert der Patentinhaber das Verfahren in der Weise ab, dass er das Eisenoxydhydrat direct in der Schwefelnatriumlösung suspendirt und darauf Kohlensäure einleitet.

95107. Danka. „Revolvirende Puddelöfen.“

Datirt 20. April 1872.

Englisches Patent No. 1058, 1872. Diese Berichte VI, S. 628.

95135. Blanchard, Bang und Provost. „Bereitung reiner Phosphorsäure.“

Datirt 8. Mai 1872.

Das nach einem von den Erfindern schon früher patentirten Verfahren bereitete Calciumsuperphosphat wird mit einer passenden Menge Schwefelsäure zersetzt und die Lösung, welche neben freier Phosphorsäure einen Ueberschuss Schwefelsäure, Calciumsuperphosphat und Eisensalze enthält, in einem Flammofen bis zur Syrupconsistenz eingedampft und dann zur Rothgluth erhitzt; die Schwefelsäure entweicht und Kalk- und Eisensalze werden in unlösliche Pyrophosphate umgewandelt. Man hat nur die Masse mit Wasser aufzunehmen, um eine Lösung reiner Phosphorsäure zu erhalten.

95165. Zenger. „Verbesserungen beim Raffiniren von Eisen und Kupfer.“

Datirt 4. Mai 1872.

Das Verfahren bezweckt die Entfernung von Phosphor, Schwefel, Antimon und Arsenik aus den Metallen; es beruht auf der Einwirkung eines Alkalihydrats oder einer alkalischen Erde auf das geschmolzene Metall bei Sauerstoffabschluss, mit oder ohne Zusatz von Eisenoxyd und Manganoxyd. Das geschmolzene Metall wird mit einer 5 Centim. dicken Schicht Holzkohlenpulver überdeckt, Luft von $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{10}$

Atmosph. Druck eingeblasen und eine Mischung von 3 Th. Kalkhydrat und 1 Th. Sägespäne oder Theer unter beständigem Umrühren zugesetzt. Es bildet sich bald eine rothe Schlacke, welche den Schwefel und Phosphor des Eisens enthält, sodass das Metall sehr rein ist und zum Puddel- oder Bessemerprocess angewendet werden kann. — Bei dem Kupfer gehen auch das Antimon und Arsenik in die Schlacke über.

95207. *Compagnie Parisienne d'éclairage et de chauffage par le gaz.*
„Anthracengewinnung.“
Datirt 10. Mai 1872.

Das hier beschriebene Verfahren erzielt eine grössere Ausbeute an Anthracen aus dem Theere, welche man durch Verbesserungen bei der Destillation des Theers erreicht. Diese Destillation wird unter beständigem Umrühren des Retorteninhalts und in einem Gasstrom ausgeführt, dadurch die Ausbeute an schwerem Oel bedeutend gesteigert und der Destillationsrückstand weniger versotet; ferner ist die Abnutzung der Apparate viel geringer. Das beständige Umrühren kann mittelst einer mechanischen Vorrichtung oder einfacher durch Einführen des Gasstroms (Leuchtgas, Kohlensäure, Luft, Verbrennungsgas der Steinkohle) in die geschmolzene Masse selbst hervorgebracht werden.

95215. Lalouel de Sourdeväl. „Directe Bierfabrication aus Zuckerrübensaft.“
Datirt 11. Mai 1872.

Der Saft der Zuckerrübe oder anderer zuckerhaltigen Pflanzen kann zur Bierfabrication, allein oder mit gewöhnlicher Biermaische vermischt, angewendet werden, wenn man ihn zuvor mit einer Säure oder besser mit Calciumbiphosphat behandelt.

95225. Post. „Puddelofen.“
Datirt 10. Mai 1872.

Die Vorrichtung besteht aus einem hemisphärischen Kessel, der im Inneren eines Flammofens eingeschlossen ist und sich um eine um 30° gegen die Verticale geneigte Axe drehen kann; man erreicht auf diese Weise ein mechanisches Puddeln des Eisens.

95228 und Zusatz. *Société métallurgique pour l'exploitation des Procédés Ponsard.* „Erbitzung des Windes der Hohöfen.“
Datirt 11. Mai 1872.

Das Eigenthümliche der Vorrichtung besteht darin, dass sich die Luft in dem Ueberhitzer unter dem gewöhnlichen Drucke befindet, und erst beim Austritt mittelst eines comprimierten Luftstromes (nach Giffard) in eine Röhrenleitung getrieben wird, wo sie sich mit der kalten Gebläseluft vermengt. Der Ueberhitzer wird aus Backsteinen hergerichtet und durch die Gichtgase erhitzt; im Falle letztere durch eingeblasene Luft verbrannt werden, muss man der in den Ueberhitzer tretenden Luft denselben Druck geben, damit dem Vermögen der Verbrennungsgase und der Luft durch die Ritzen der Backsteinwände vorgebeugt wird.

95233. Alimonda, Paris. „Gerben der Häute.“
Datirt 14. Mai 1872.

Die Specification beschreibt einen Apparat, der ermöglicht, eine Gerbsäurelösung in die Poren der wie gewöhnlich vorbereiteten Häute durch Druck einzutreiben. Der Apparat besteht wesentlich aus einem kupfernen Kessel, der mit den Häuten beschickt wird, und in den mitteat einer Druckpumpe eine Tanninlösung bis zur Erreichung eines Druckes mehrerer Atmosphären eingepumpt wird.

95247. Knab, le Batteux, de la Porte und Depoison, Paris.
„Bereitung von Papierbrei und Verwendung eines dabei abfallenden
Produktes als Dünger.“

Datirt 18. Mai 1872.

Die Erfinder behandeln die Rohstoffe zur Papierbereitung oder textile Fasern jeder Art mit Ammoniak, statt Kali oder Natron, und verarbeiten die Materialien nach bekannten Methoden.

Das Patent bezweckt besonders die Verwerthung der ammoniakalischen und sauren Wässer, die bei eben diesem Verfahren abfallen. Man neutralisirt die alkalischen Lösungen mit den sauren Flüssigkeiten oder mit frischer Schwefel- oder Salzsäure, im Falle die Menge der ersteren nicht ausreicht; dampft darauf die neutrale Lösung ein und erhält als Rückstand einen vorzüglichen künstlichen Dünger, der ausser dem angewendeten Ammoniak die aus den Rohstoffen ausgezogenen stickstoffhaltigen Substanzen, sowie die Alkalisalze enthält.

95251. Lewis und Pratt. „Gewinnung löslicher Phosphate.“

Datirt 18. Mai 1872.

Englisches Patent No 1257, 1872. Diese Berichte VI, S. 778.

95260. Sheehan. „Verstählen von Eisen.“

Datirt 18. Mai 1872.

Die Eisengegenstände werden in einer Mischung von Holzkohlenpulver, schwarzem Manganoxyd und gewöhnlichem schwarzem Harz geblüht und so oberflächlich gestählt; sie behalten ihre Form vollkommen bei.

95265. Vial, Paris. „Verfahren, um schwarze Zeichnungen auf
Stoffe zu drucken.“

Datirt 18. Mai 1872.

Siehe diese Berichte V, S. 685.

95279. Fortoul, Pré-Saint-Gervais (Dép. de la Seine). „Apparat
zum Anschmelzen von Talg.“

Datirt 18. Mai 1872.

Die Specification beschreibt einen Apparat zum Anschmelzen von Talg mittelst Wasserdampf, der hauptsächlich aus einem Kessel mit durchlöcherter Doppelboden besteht, auf den das Rohthalg gebracht und durch eine schwere Scheibe zusammengedrückt wird. Nach den Angaben des Erfinders soll ausserdem ein galvanischer Strom durch die Flüssigkeit geleitet werden, der den Schmelzprocess beschleunigen und dem geschmolzenen Talg eine besondere Consistenz mittheilen soll (?).

95280. Fortoul, Pré-Saint-Gervais (Seine). „Verseifung der
Fettkörper.“

Datirt 18. Mai 1872.

Die Verseifung soll in einem Metallkessel mit Doppelboden zur Dampfheizung, durch den ein galvanischer Strom geleitet werden kann, vorgenommen werden. Man bringt zuerst Aetzkalk in kleinen Stücken in den Kessel, darauf das Talg und lässt den galvanischen Strom (?) hindurchgehen. Die Reaction ist heftig und von der Entwicklung brenzlicher Dämpfe begleitet; wenn sie beendigt ist, setzt man heisses Wasser hinzu, um das Glycerin zu lösen. Die Verseifung kann so in 1 Stunde ausgeführt werden.

383. R. Gerstl, aus London den 28. November.

Die Mittheilungen in der jüngsten Sitzung der Chemischen Gesellschaft waren:

„Ueber den Ausdehnungscoefficienten des Schwefelkohlenstoffs“ von J. B. Hannay. Verfasser bestimmte Volum und spec. Gew. von Schwefelkohlenstoff bei verschiedenen, wenig von einander differirenden Temperaturen und stellt, gestützt auf die erhaltenen Zahlen, den Satz auf, dass die Ausdehnung eine gleiche sei für gleiche Temperaturzunahmen, 0.001129 für jeden Grad Celsius, und sodann, dass das spec. Gew. für je einen Grad Zunahme um 0.001461 abnähme.

Diese Behauptung steht den Erfahrungen, zu denen Biot in seinen Untersuchungen über die Ausdehnung von Flüssigkeiten gelangt ist, geradezu entgegen. Dr. Mills meinte, dass wahrscheinlich die Bestimmungen mangelhaft gewesen sein müssen. Es wäre bekannt, dass der Nullpunkt neuer Instrumente mit jedem Tage variire, sodass man die Correctur eines Tages nicht für einen andern brauchen kann. Verfasser (H.) hätte eine detaillirtere Beschreibung der thermometrischen Operationen geben sollen. Professor Foster wies auf die Unvereinbarkeit der vom Verfasser gezogenen Schlüsse hin; wenn sich das spec. Gew. der Flüssigkeit für gleiche Temperaturzunahme um eine constante Zahl vermindere, so wäre eine gleichmässige Ausdehnung für gleichmässige Wärmezunahmen eine Unmöglichkeit, — gleiche Verminderungen des spec. Gewichtes können keine gleichen Volumvermehrungen geben.

„Ueber die Einwirkung von Wasserstoff auf Silbernitrat“ von Dr. Russell. Wird reines Wasserstoffgas durch eine wässrige Lösung von Silbernitrat geleitet, so schlägt sich metallisches Silber nieder, besser aus gesättigten, als aus verdünnten Lösungen. Der erste Niederschlag — nach etwa halbstündigem Einleiten von Gas in eine gesättigte Lösung — ist matt grau, doch folgt ihm bald ein glänzend krystallinischer. Die Präcipitation ist unabhängig von der Einwirkung des Lichtes, wird aber durch Wärmezufuhr vermehrt, — eine Lösung, die nach Durchleiten von Gas klar geblieben ist, trübt sich, wenn erwärmt. Ausser dieser primären Reaction, in welcher der Wasserstoff das Silber verdrängt, geht auch noch eine secundäre zwischen dem niedergeschlagenen Silber und der entstandenen Salpetersäure vor sich, — es bildet sich Silbernitrit. Diese letztere Verbindung wird durch Wasserstoff nicht zersetzt, und es ist somit das Endergebniss der Einwirkung von Wasserstoffgas auf Silbernitrat in Wasser die Bildung von Silbernitrit. Da sehr verdünnte Salpetersäure auf metallisches Silber gar nicht oder fast gar nicht einwirkt, so lässt sich Silber aus Lösungen, die bis 7 pCt. freie Säure enthalten, eben so leicht durch

Wasserstoff niederschlagen, wie aus rein wässrigen Lösungen; doch muss keine Spur von salpetriger Säure vorhanden sein.

Platin, Palladium und Gold werden aus ihren Lösungen durch Wasserstoff niedergeschlagen. Kupfernitrat wird zu Nitrit reducirt, und Quecksilbernitrat liefert ein basisches Salz.

Professor Williamson lenkte die Aufmerksamkeit auf den Umstand, dass Wasserstoff in einer Lösung von Silbernitrat löslicher ist, als in Wasser, wie dies ersichtlich aus Dr. Russell's Beobachtung, dass man während einer halben Stunde Gas in die Silbersalzlösung leiten könne, ehe Metall sich abzusetzen anfängt. Die Erscheinung, dass eine gewisse Menge von Gas absorbirt werden könne, ohne dass gleichzeitig Silber sich anscheide, dass aber diese Gasmenge hinreichte, einen Niederschlag hervorzurufen, sobald die Flüssigkeit erwärmt würde, liesse sich erklären durch die Annahme, dass das Silber erst dann niederfällt, wenn die Lösung mit Wasserstoff gesättigt ist, und dass daher beim Erhitzen einer ungesättigten Lösung die Präcipitation eintritt, sobald der Sättigungspunkt erreicht worden ist.

„Ueber die Eigenschaften des mit Ammoniakgas gesättigten Ammonitrates“, von Dr. Divers. Verfasser untersuchte das Verhalten der meisten Elemente, der metallischen Chloride und Oxyde und noch anderer Stoffe (im Ganzen über 150) gegen die durch Zerfliessen von salpetersaurem Ammon in Ammoniakgas sich bildende Flüssigkeit¹⁾ In der Regel sind die Erscheinungen das Resultat der vereinigten Einwirkungen von Ammoniak und Ammonitrat.

„Ueber Vanadium in Meteoriten“, von R. A. John. Aus der Aehnlichkeit in der Zusammensetzung von Meteoriten im Allgemeinen mit gewissen granitischen Steinen folgerte Verfasser, dass Meteoriten Vanadium enthalten müssten. Es fand dieses Element in der That in einem 1810 in der Gfafschaft Limerick in Irland gefallenen Meteorsteine.

„Ueber Einwirkung von Chlorzink auf Codein“ von Dr. Wright. Die vor einigen Jahren von Matthiessen und Burnside gemachte Behauptung, dass durch etwa 15 Minuten währendes Erhitzen von salzsaurem Codein mit concentrirter Chlorzinklösung auf 170°—180° ein Körper von der empirischen Formel $C_{18}H_{19}NO_2$ (von den Untersuchern „Apocodein“ genannt) erhalten würde, und dass die stattfindende Reaction durch die Gleichung $C_{18}H_{21}NO_3 = C_{18}H_{19}NO_2 + H_2O$ ausdrückbar sei, wird von Dr. Wright als unrichtig bezeichnet. Unter wie immer modificirten Umständen man auch die beiden angeführten Substanzen auf einander reagiren lasse, man erhält immer dasselbe Resultat: es bilden sich polymere Abänderungen des Codeins ohne Entziehung der Elemente des Wassers. Folgt man den

¹⁾ Diese Ber. VI, S. 78.

Anweisungen von Matthiessen und Burnside, so ergibt sich als Hauptproduct Tricodain und sodann Tetracodain, dessen Menge von der Dauer der Einwirkung des Chlorzinks auf das Codeinsalz abhängt. Da bekanntlich Tricodain bei Behandlung mit Salzsäure einen in Zusammensetzung und Eigenschaften mit dem Apocodain von Matthiessen und Burnside identischen Körper liefert, so vermuthet Wright, dass das von den beiden Untersuchern gefundene Apocodain ein secundäres Product gewesen sein müsse, entstanden durch Schütteln des in erster Linie gebildeten Tricodains mit Aether, dem ein Ueberschuss von Salzsäure zugesetzt worden.

In der gestrigen Sitzung der Royal Society hatten wir eine äusserst interessante Mittheilung von W. N. Hartley über die optischen Eigenschaften eines neuen Oxalsäuresalzes, das beim Vermischen verdünnter, erwärmter Lösungen blauen Kalium-Chrom-Oxalates und Chlorcalciums entsteht, und nach der Formel $\left. \begin{matrix} \text{K} & \text{Ca} \\ & \text{Cr} \end{matrix} \right\} 3 \text{C}_2\text{O}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt ist. Das Salz krystallisirt mit Leichtigkeit aus kalten und heissen, sauren und neutralen Lösungen in vierseitigen Prismen von ungefähr einem halben Zoll Länge und $\frac{1}{10}$ Zoll Dicke und zeigt Pleochroismus je nach der Axe, entlang welcher das Licht durch einen Krystall geht. Die verschieden gefärbten Strahlen gaben, analysirt durch ein Mikrospectroskop, drei verschiedene Spectra. Die rothe Farbe, die man sieht, wenn das Licht parallel mit der Längsaxe durch den Krystall geht, besteht aus einem lichten rothen Bande zwischen 0 und 2 auf Sorby's Scala; das grüne Licht, durch eine der kurzen Axen kommend, hat das rothe Band zwischen 0 und 2 und ein grünes Band zwischen 5 und 6.5; die blauen Strahlen, erhalten durch Beleuchten des Krystalls senkrecht auf die vorige Axe, liegen zwischen 6.5 und 9. Vereinigt man diese Spectra, so entsteht das der Lösung des Salzes eigenthümliche Absorptionsspectrum. Die Krystalle polarisiren das Licht in hohem Grade, — die blauen Strahlen werden mehr, die grünen weniger vollständig polarisirt. Der grüne Strahl wird mehr gebrochen und gleichzeitig — in Uebereinstimmung mit Babinet's Gesetz — mehr absorbirt, als der blaue. Aus diesem Grunde ist es möglich, einen dünnen Krystall zu haben, der nach einer Richtung weisses Licht und nach einer andern, auf die vorige senkrechte, grünes Licht aussendet.

Die mikrospectroskopische Untersuchung von analogen Verbindungen, wie Ammon-Calcium-, Kalium-Ammon-, Kalium-Lithium-, Kalium-Thallium-Chromoxalaten etc. ergab die Thatsache, dass die Fähigkeit für Pleochroismus im umgekehrten Verhältnisse zum Moleculargewichte der Verbindung steht, da jene Eigenschaft von dem Procentgehalte des Chroms abhängt.

Hr. Norman Lockyer kündigte an, dass er mit der Anfer-

tigung einer Karte der Sonnenlinien beschäftigt sei, die jene von Kirchhoff und Angström an Details übertreffen wird. Die Messungen werden photographisch registrirt.

Hr. Lockyer hatte ferner in Gemeinschaft mit Hrn. Roberts die Spectra mehrerer Metalllegirungen bestimmt. Es fand sich, dass mit der Ab- oder Zunahme einzelner Metalle gewisse Linien kürzer oder länger werden.

384. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

1577. A. J. Murray, London. „Verwerthung von Cloakenstoffen.“

Datirt 28. Mai 1872. P. P.

Die Cloakenflüssigkeit wird in engen, tiefen Bassins gesammelt, absetzen gelassen, und der Bodensatz mit irgend einer soliden Substanz, die man dem zu formenden Düngmittel zusetzen will, vermengt und durch Pressen von aller übrigbleibenden Feuchtigkeit befreit.

1586. W. R. Lake, London. (Für A. C. Cavayé, Paris.) „Entölen von Mais.“

Datirt 24. Mai 1872.

Das Korn wird auf mechanischem Wege von den Cotyledonen befreit und diese behufs Oelgewinnung, ausgepresst. Die Vortheile einer solchen Behandlung des Maiskornes sind die Gewinnung eines schmackhafteren Mehles und eines, aus diesem zu gewinnenden reineren Alkohols. Die zur Trennung der Cotyledonen dienende Maschine ist ein modificirter „superieur jasse“.

1588. C. Muratori, London. „Substitut für Eisen- und Stahlplatten.“

Datirt 24. Mai 1872.

Flachs- und Hanfgewebe in kräftige Tanninlösungen getaucht und mehrere derselben nachher zwischen Walzen gepresst, sollen ein in Zähigkeit dem besten Stahle gleichkommendes, für Schiffspanzer besonders gut geeignetes Material liefern. Woll- und Baumwollgespinnte sind gleichfalls verwendbar für diese Zwecke; doch sind die obengenannten Stoffe vorzuziehen.

1589. J. Imray, London. (Für T. S. Blair, Pittsburg, Penna., V. St.) „Eisen- und Stahlbereitung.“

Datirt 24. Mai 1872. P. P.

Das Wesentliche des Verfahrens ist die Reduction der Erze zu einem metallischen Schwamme und nachheriges Schmelzen dieses Productes mit Kohle in einem Flammofen¹⁾. Das zu verarbeitende Material (Erze, Eisenabfälle u. s. w.) wird, nach Erhitzen in Vorwärmern, in Retorten gebracht, die theilweise erhitzt, theilweise gekühlt sind. (Nicht beschrieben: wie?) Die Vorwärmer stehen in directer Verbindung mit den Retorten, und aus beiden ist die atmosphärische Luft ausgeschlossen.

1596. H. Figatner, Mailand. „Galvanische Batterie.“

Datirt 25. Mai 1872.

Die Elemente sind Kohle und Zink, nicht durch poröse Wand von einander getrennt, und die Zellenflüssigkeit ist mit Harn verdünnter Abtritturath. Die Spe-

¹⁾ Dies ist bekanntlich das Princip der Siemens'schen Methode. D. B.

ification reclamirt übrigens die Benützung „irgend welcher aus dem Thierreich stammender fester oder flüssiger Substanz“.

Eine weitere Neuerung ist das Ueberziehen der Zinkplatte mit einer dicken Firnissschicht so, dass nur die Ränder frei bleiben. Durch diese Verminderung der den ätzenden Flüssigkeiten ausgesetzten Fläche wird der Verbrauch des Metalles verringert, obgleich die Stromstärke dieselbe bleiben soll.

1604. R. Irvine, Leith bei Edinburgh, und J. Mackintosh, Buenos Ayres, Südamerika. „Material für Papierbrei.“

Datirt 27. Mai 1872.

Das Rohmaterial ist ein in der Argentinischen Republik in grossen Mengen sich vorfindendes, von den Eingebornen „Jaju“ oder „Paja“ genanntes Gras. Es wird durch Kochen mit Aetznatronlauge von Kiesel, Harz und Gummi befreit, mit Chlor gebleicht und dann wie üblich verarbeitet.

1608. J. H. Selwyn, London. „Behandlung von Silbererzen.“

Datirt 27. Mai 1872.

Das Verfahren bezweckt, die Zerkleinerung des Erzes zu ersparen und ist anwendbar auf eine an Kalk reiche Erzgattung. Das Material wird in hölzernen Bottichen mit siedender Kochsalzlösung behandelt, und das in diese gegangene Silber wird durch Kupfer- oder Eisenspäne niedergeschlagen. Statt blosser Kochsalzlösung mag ein aus dieser und Salzsäure bestehendes Gemisch verwendet werden.

1614. J. H. Dennis, Liverpool. „Behandlung von Kupferniederschlägen.“

Datirt 28. Mai 1872.

Zweck des patentirten Verfahrens ist, das aus Kupfer auf nassem Wege erhaltene Metall von fremden Beimengungen frei zu machen. Die erwähnten Niederschläge werden wiederholt mit kochendem Wasser ausgewaschen, um lösliche Salze fortzuschaffen. Soll Bleisulfat entfernt werden, so setzt man dem Waschwasser Kochsalz zu; das in Lösung gegangene Kupfer und Blei können in üblicher Weise niedergeschlagen werden. Dem Waschen mit Wasser folgt Behandlung mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure, um Eisen herauszulösen; man benützt eine und dieselbe Säuremenge für successiv folgende Quantitäten von Kupfer, um eine concentrirte Eisenlösung zu erhalten, die man, nach Wegschaffen mitgelösten Kupfers, krystallisiren lässt. Nach diesen zwei Operationen kann das Kupfer eingeschmolzen werden. Ist aber das Rohmaterial silberhaltig, so oxydirt man es, nach Behandlung mit Wasser und Säure, in geschlossenen Oefen und behandelt es dann mit kochender Salzsäure, um das Silber herauszulösen.

1634. L. G. Lysons und H. V. Forbes, Gloucester, England.

„Anstrichfarben.“

Datirt 30. Mai 1872.

Um eine in nasser Witterung auftragbare, rasch trocknende Anstrichfarbe zu erhalten, wird folgende Vorschrift gegeben:

Für Weiss: $\frac{1}{2}$ Pfund Bleiweiss, 1 Pfund feine Kreide und soviel Milch, als erforderlich zu einer guten Consistenz.

Für Schwarz: 1 Pfund Knochenschwärze, 2 Pinten japanischer Firnis oder $\frac{1}{2}$ Pinte Berliner Schwarz und $\frac{1}{4}$ Pinte Dryer's Patentflüssigkeit.

Die genannten Substanzen werden innig mit einander zusammengerührt und in manchen Fällen noch mit etwas Gummi, Seife, Eiweiss, Stärkemehl u. dergl. versetzt.

1638. H. Highton, Putney bei London. „Galvanische Batterie.“

Datirt 30. Mai 1872.

Die Elemente sind Kohle und Zink; die negative Platte ist in ein Gemenge von zerkleinerter Kohle und Braunstein eingebettet und so in eine Kupfervitriol

und Salmiak enthaltende, Lösung gesetzt; die positive Platte, durch eine poröse Wand von der negativen getrennt taucht in Ammonsalzlösung. Das durch die Thätigkeit der Zelle gebildete Kupfer-Ammon-Salz entzieht dem Braunstein Sauerstoff und unterstützt auf diese Weise die Stärke der Batterie. Durch eigenthümliche Einrichtung kann der Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft erhalten werden, in welchem Falle die Zugabe von Braunstein überflüssig wird.

Um die Zinkoberfläche amalgamirt zu erhalten, setzt man der sie umgebenden Lösung etwas Quecksilberbisulfat zu.

Am Schlusse der Specification scheint Patentinhaber die Eingangs erwähnten charakteristischen Lösungen über Bord zu werfen: es wird nämlich verdünnte Schwefelsäure als die beste Erregungsfähigkeit für die negative Abtheilung der Zelle angegeben.

1657. D. Nicoll, London. „Feuersichere Composition für Gewebe.“

Datirt 31. Mai 1873.

Die Stärke, mit welcher die Gewebe appretirt werden sollen, erhält einen Zusatz von etwa 48 pCt. Ammonfulsat und ungefähr 6 pCt. Borax. Um einen für Papier brauchbaren Anstrich zu erhalten, werden 4 Unzen Alaun, 8 Unzen schwefelsauren Ammoniaks und $\frac{1}{2}$ Unze Dextrin mit 1 Gallone Wasser bei nahezu der Siedehitze des Wassers zusammengemührt.

1679. C. W. Harrison und A. H. Harrison, London.

„Leuchtgas.“

Datirt 8. Juni 1873.

Atmosphärische Luft, kalt oder erhitzt, wird durch Petroleum von etwa 0.670 sp. Gew. geleitet und in Reservoirs angesammelt oder sogleich verbrannt.

1690. W. Riddell, London. „Papierbrei aus Pflanzenfasern.“

Datirt 4. Juni 1873.

Unwesentliche Modification der Patent-Specif. 1828/1870 und 928/1871.

1699. J. T. Dann, London. (Für G. F. Féron, Rouen, Frankr.)

„Darstellung von Phosphor.“

Datirt 5. Juni 1872.

Der als Ausgangspunkt dienende phosphorsaure Kalk wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, die erhaltene saure Lösung, nach Trennung vom Gypse, zu Syrupdicke eingedampft und mit pulverisirter Holzkohle zu einem Teige gemacht. Der Teig wird vollständig getrocknet und in kleine Cylinder gefüllt. Diese Cylinder schickt man in grössere Cylinder, die etwa die dreifache Länge der ersteren haben, und die zu den freigebliebenen zwei Dritteln mit Holzkohle gefüllt sind. Bevor man die Destillation beginnt, erhitzt man die Vorlage von Holzkohle bis auf ungefähr Rothgluth, so dass der abgehende Phosphor durch dieses Reductionsmedium passiren muss.

Diese Art der Destillation ist natürlich der für neu beanspruchte Theil des Patentverfahrens.

1708. C. W. Harrison und A. H. Harrison, London.

„Leuchtgas.“

Datirt 5. Juni 1873.

Modification im mechanischen Theile der Patent-Spec. 1679/1873. (Siehe oben.)

1709. L. Scala, Genua, Italien. „Blaufärben.“

Datirt 6. Juni 1873.

Das Verfahren bezweckt Ersparnisse an Indigo, und wird dies bewerkstelligt dadurch, dass der Indigo nur als Deckfarbe für irgend ein billigeres Blau in Verwen-

ung kommt. Es ist gleich gut benützlich für Wolle, Leinen und Baumwolle. Für das erstgenannte Material wird der folgende Process vorgeschrieben:

Die Waare wird in ein Orleanbad, das auf 70° bis 80° erwärmt wird, gebracht und für etwa 10 Minuten darin gelassen. Man wäscht in kaltem Wasser aus, bringt nachher in ein 6 bis 8 Pfund Orchilflüssigkeit¹⁾ und etwa $\frac{1}{4}$ Pinte Schwefelsäure auf je 100 Pfund Waare enthaltendes lauwarmes Bad, schwenkt für 10 Minuten um, und kocht dann eine Viertelstunde lang. Man wäscht wieder und bringt dann in die Indigokufe.

Handelt es sich um besonders dunkelblaue Nuancen für Tuch, so mischt man dem Orleanbade 8 bis 4 Pfund Krapproth zu.

Für Baumwolle und Linnen werden die zwei ersten der obigen drei Operationen in eine einzige zusammengefasst. Man mengt zu diesem Behufe Orlean, Orchilblau und Schwefelsäure in, je nach gewünschter Nuance, verschiedenen Quantitäten, erwärmt das Bad auf etwa 40°, wendet Waare darin siebenmal um, windet gut aus und bringt in ein kaltes Bad, das auf 100 Pfund Waare 1 Gallone Eisenvitriollösung und eine ganz kleine Menge von Schwefelsäure enthält. Es wird hier fünfmal gewendet und nun an Indigo passirt.

Zur Bereitung des Orleanbades löst man 10 Pfund Orleanroth in heissem Wasser, verdünnt Lösung auf 20 Gallonen, passirt selbe durch ein Sieb, setzt 8 Pfund Potasche zu, kocht für einige Minuten und lässt erkalten. Das Bad muss vor dem Gebrauche wohl umgerührt werden.

Für die Eisenvitriollösung mischt man 1 Pfund reine und concentrirte Salpetersäure, 4 Pfund getrockneten Eisenvitriol und 8 Unzen trockenen und gut gepulverten Eisenrost. Man lässt 24 Stunden stehen, setzt dann 7 bis 8 Gallonen kochendes Wasser zu, rührt um, überlässt der Ruhe und zieht klare Lösung ab.

1710. W. M. Brown, London und Paris. (Für L. Jarosson, Lille, Frankreich, und J. J. M. Pack, Basel, Schweiz.) „Färben mit Theerfarben.“

Datirt 6. Juni 1872.

Das Specielle des Patentes ist, dass die Waare in geschlossenen, horizontal rotirenden Cylindern dem Einflusse des Bades ausgesetzt wird. Das Verfahren ist insbesondere für Farben — wie Anilinschwarz — verwendbar, die zwei bis drei Tage währende Oxydation zu ihrer Entwicklung erfordern. Die neue Methode beschleunigt das Entwickeln und ist nicht mit der Gefahr des „Verbrennen“ verbunden. Man lässt die zu färbenden Waaren 8 bis 5 Stunden im Cylinder, dessen Inhalt von anfänglich 80° auf 50° erhöht wird.

335. Titelübersicht der in den neuesten chemischen Journalen veröffentlichten Aufsätze (15.—29. November).

I. Polytechnisches Journal von Dingler.

(Bd. 210. 8.)

Noblet. Ueber die Fabrikation von Gusstahl nach dem Bessemer'schen und Martin-Siemens'schen Verfahren. S. 177.

Caron, H. Ueber ein neues Verfahren zum Härten des Stahls und über die Wiederherstellung von verbranntem Schmiedeseisen. S. 181.

Koppmayer, M. Bestimmung des Schwefels im Roheisen, Schmiedeseisen und Stahl. S. 184.

Jannetaz, E. Ueber die Anwendung des zweifach schwefelsauren Kalis zur Erkennung des Bleiglanzes in gemengten Erzen. S. 188.

¹⁾ Bereitet aus den Flechtengattungen, Rocella fuciformis und R. tinctoria.

D. B.

- Knäsel, Th. Ueber Verarbeitung der Platinrückstände. S. 189.
 Schaal, Eug. Alizarin als Indicator beim Titrieren. S. 190.
 Vollmar, Moritz. Ueber die Anwendung der Raseneisenerze von Budin in Böhmen zum Reinigen des Leuchtgases und die nachherige Verwerthung der mit Schwefel beladenen Masse. S. 191.

II. Bulletin de la société chimique de Paris.

(Tome 20. 10.)

- Ladenburg. Sur les benzines pentachlorées. P. 483.
 Lorin. Sur les oxalines, nouvelle classe d'éthers et alcools proprement dits. Nouvelle caractéristique de ces alcools. P. 484.
 Richat, E. Sur le pouvoir rotatoire des hyposulfates. P. 486.

III. Annalen der Chemie und Pharmacie.

(Bd. 170. 1. 2.)

- Michaelis, A. Ueber die Chloride und Oxychloride des Schwefels. S. 1.
 Schiff, Hugo. Untersuchungen über die Natur und Constitution der Gerbsäure. S. 48.
 Gräbe, C. Berichtigung in Betreff des Carbazolins. S. 88.
 Mittheilungen aus Professor Lieben's Laboratorium an der Universität zu Prag.
 1. Lieben, Ad. Ueber die in roher Gährungsbuttersäure enthaltene Capronsäure. S. 89.
 2. Kottal, Franz. Ueber gährungsapronsäure Salze. S. 95.
 Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Innsbruck.
 18. Barth, L. und Senhofer, C. Ueber ein Condensationsprodukt aus der Oxybenzoesäure. S. 100.
 19. Senhofer, C. Ueber Phenoltrisulfostere. S. 110.
 Jannasch, Paul und Hübner, H. Orthoxylol aus dem durch Brom und Toluol gebildeten flüssigen Bromtoluol. S. 117.
 Houzeau, A. und Renard, A. Ueber die Einwirkung des Ozons auf Kohlenwasserstoffe. S. 123.
 Mittheilungen aus dem Universitäts-Laboratorium zu Freiburg i. B.
 V. Claus, Ad. Zur Kenntniss des Dichlorglycids. S. 125.
 VI. Derselbe. Ueber die Einwirkung des Cyankallums auf Dichlorglycid. S. 126.
 Grimshaw, Harry und Schorlemmer, Carl. Ueber die Oenanthylsäure und den normalen Heptylalkohol. S. 137.
 Butlerow, A. Ueber die Trimethyleisigsäure. S. 151.
 Werigo und Werner. Ueber Dichlorpropionsäureäther aus Glycerinsäure. S. 163.
 Kämmerer, H. Beiträge zur Kenntniss der Citronensäure. S. 176.
 Derselbe. Notiz über citraconsaures Barium. S. 191.
 Horstmann, A. Theorie der Dissociation. S. 192.
 Linneman, Ed. Berichtigung. S. 211.

IV. Annales de Chimie et de Physique.

(1878. Septembre.)

- Mathieu et Urbain, V. Des gaz du sang. Expériences physiologiques qui en font varier la proportion dans le système artériel.
 Marignac, C. Notices chimiques et cristallographiques sur quelques sels de glycine et des métaux de la célite.
 Marcet, Will. Recherches sur les phénomènes chimiques de la nutrition des tissus des muscles et pumons à l'état normal et dans la phtisie tuberculeuse.
 Franco, Diego. L'acide carbonique du Vesuve.
 Gélis, A. Action du soufre sur l'arsenic.
 Berthelot. Sur la production de l'acide propionique au moyen de l'oxyde de carbone et sur alcoolate de baryte

(1878. Octobre.)

- Berthelot. Recherches calorimétriques sur l'état des corps dans les dissolutions.
 Recherches sur les sels métalliques et sur les sels ferriques en particulier.
 Duvillier, E. Action de l'acide nitrique sur le chromate de plomb. — Dosage
 du sulfate de plomb contenu dans les chromates de plomb.
 Peligot, Eug. Sur la répartition de la soude et de la potasse dans les végétaux.
 Joulin, L. Recherches sur les doubles décompositions salines.

(1878. Novembre.)

- Luyne, V. de. Mémoire sur la trempe du verre et en particulier sur les larmes
 bataviques.
 Marchand, Eug. Mesure de la force chimique contenue dans la lumière du
 soleil.
 Hirn, G. A. Mémoire sur les propriétés optiques de la flamme des corps en com-
 bustion et sur la température du soleil.
 Riche, Alfr. Recherches sur les alliages.
 Berthelot. Nouvelles contributions à l'histoire des carbones, du graphita et des
 météorites.
 Berthelot. Formation de l'acétylène par la décharge obscure.

V. Bulletin de la société industrielle de Mulhouse.

(1878. Août.)

- Jeanmaire, P. Note sur une désorganisation du coton et des fibres végétales
 par les alcalis après l'action des certains oxydants.

VI. Journal of the chemical Society.

(November 1878.)

- Grimshaw, Harry and Schorlemmer, Carl. Oenanthyllic Acid and Normal
 Heptyl Alcohol. 1078.
 Mayer, Ludwig and Wright, C. R. A. On some Oxydation- and Decomposition-
 products of Morphine Derivatives. 1082.

VII. Bulletin de la Société chimique.

(XX. 8. Août 5.)

- Riban. Sur le térébène.
 Berthelot. Chaleur de combustion de l'acide formique.
 Idem. Le Chlore et ses composés.
 Tommasi et David. Combinaison de l'acide picrique et de l'anhydride acétique.
 Grimaux. Une glycérine de la série aromatique.
 Stamm. Dosage des couleurs d'aniline.
 Demarcay. Combinaisons du chlorure de titane et des-éthiers.

(4. 5. Septbr. 20.)

- Schützenberger et Eisler. Titrage de l'oxygène et faits nouveaux sur l'oxygène.
 Quinquad. Respiration des poissons.

(6. 7. Octobre 5.)

- Lorin. Action de l'acide oxalique et des alcools polyatomiques.
 Riban. Le chlorhydrate de id. Dosage de térébène l'hémiglobine.

(8 et 9. Novbr. 5.)

(enthalten keine Original-Arbeiten.)

(10. Novbr. 20.)

- Ladenburg. Les benzines pentachlorées.
 Lorin. Sur les oxalines.
 Bichat. Pouvoir rotatoire des hyposulfates.

Berichtigungen:

- No. 16. Seite 1254, Zeile 7 u. 8 v. u. lies: „beobacht. Drehungsvermögen -40“
statt: „spec. Drehungsvermögen +40.“
- No. 17. - 1276, - 18 v. u. lies: „wird erhalten lassen“ statt: „reiner erhalten lässt.“

Nächste Sitzung: Montag, 8. December.

Sitzung vom 8. December 1873.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung wurden gewählt:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

Wm. G. Mixer (New-Haven U. S. A.),
P. F. Austen (New-York),
Dr. Oscar Döbern,
Klusemann, stud. phil.,
Schöller, stud. phil.,
Lussy, stud. phil.,
Kaeta Ukinari Matamoto (Japan),
Dr. Otto Philippi, Organisch-chemisches Laboratorium der
Gewerbe-Akademie;

} Berliner
Universitäts-
Laboratorium,

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Gustav Miehe, stud. chem., Gewandgässchen 5,
Hermann Spindler, stud. chem., Markt 19,
L. Lössner, stud. chem., Grimmasche Str. 11,
N. Gerber, stud. chem., St. Helenenstr. 23,
Otto Fischer, stud. chem., Meisengasse 10,
Emil Fischer, stud. chem., Fasanengasse 6,
Ludwig Martin, Chemiker der Arnoldi'schen Zuckerfabrik
in Gotha,

} Leipzig,
} Strassburg
i. E.,

Dr. A. van Vleuten,
J. A. Roorda Smit,
Dr. P. F. Roos, Assistent,
Dr. E. Priwoznik, Assistent am K. K. Münzamt zu Wien,
Heumarkt 1.

} Chemisches Institut Bonn,

Nach Beendigung der unten mitgetheilten Vorträge zeigte Hr. Oppenheim einige neuere chemische Apparate vor, von denen besonders die sogenannten „Iserlohner Brenner“ hervorgehoben wurden. In denselben verbrennt ein Gemenge von Gas und Luft in drei

concentrischen ringförmigen Flammen. Ihr Vortheil soll in der erzeugten hohen Temperatur und in der guten Vertheilung derselben bestehen, welche das Springen der damit erhitzten Gefässe möglichst verhindert. Die Aussteller dieser Lampen, die HH. Rohrbeck & Co. in Berlin, hoffen, den jetzt noch hohen Preis derselben wesentlich reduciren zu können.

Für die Bibliothek sind eingegangen:

Classen, Alexander: Grundriss der Analytischen Chemie. I. Theil: Qualitative Analyse. Vom Verf.

Ferner folgende Zeitschriften im Austausch:

Archives des sciences phys. et nat. (Genève). Novembre.
Annalen der Chemie und Pharm. Bd. 170. Heft 1, 2.
Deutsche Industriezeitung. No. 48, 49.
Annalen der Landwirtschaft. No. 94—97.
Revue hebdomadaire. No. 48.
Chemisches Centralblatt. No. 48, 49.
Revue scientifique. No. 22, 23.
Bulletin de l'Académie royale de Belgique. No. 9, 10.
Verhandlungen der K. K. geolog. Reichsanstalt zu Wien. No. 14.
Bericht des Offenbacher Vereins für Naturkunde. No. 18.
Bulletin de la Société chimique de Paris. Décembre.

Durch Kauf:

Comptes rendus. No. 18, 19, 20.
Polytechnisches Journal von Dingler. Bd. 210. Heft 4.

Mittheilungen.

386. Julius Thomsen: Fortsetzung der Untersuchung über einige Oxydations- und Reductionsmittel.

(Eingegangen am 4. December.)

In diesen Berichten VI, S. 233 habe ich die Hauptresultate einer Untersuchung über einige Oxydations- und Reductionsmittel mitgetheilt. Spätere Untersuchungen haben mir aber gezeigt, dass bei der Bestimmung der unterchlorigen Säure ein Fehler sich eingeschlichen hatte, und da diese Säure zur Bestimmung mehrerer der untersuchten Reactionen benutzt worden war und demnach die Resultate ungenau gemacht hatte, entschloss ich mich, die ganze Untersuchung von vorn an wieder durchzuführen, und zwar in der Art, dass nun kein Zweifel über die Zuverlässigkeit der Resultate stattfinden kann. Ich habe nämlich jetzt sämtliche Werthe nach mehreren, unter einander unabhängigen Methoden bestimmt und übereinstimmende Resultate erreicht.

Hr. Berthelot, der wahrscheinlich mit ähnlichen Untersuchungen beschäftigt gewesen ist, hat im *Bull. soc. chim.* XX, 111 einen Angriff

auf meine Methode gerichtet. Es scheint aber, dass Hr. Berthelot meine Formeln nicht verstanden hat; denn erstens spricht er stark gegen die Anwendung von Chlorwasser als Oxydationsmittel bei thermo-chemischen Messungen, obgleich keine meiner Bestimmungen mittelst Chlorwasser ausgeführt ist, und ferner zeigt er, dass die Wärme bei der Reaction von gasförmigem Chlot auf Zinnchlorür-lösung mit dem Säuregehalt der Lösung variiert, was ebenfalls auf meine Bestimmungen keinen Einfluss hat, da ich die Grösse durch die Reaction von unterchloriger Säure auf Zinnchlorür bestimmt hatte.

Ich muss mich hier auf eine Angabe der Hauptresultate meiner neuen Untersuchung beschränken. Die Abhandlung selbst, welche an Poggendorff's Annalen eingesandt ist, enthält alle Einzelheiten der Untersuchung, bezüglich welcher ich auf dieselbe verweise.

1) Die unterchlorige Säure habe ich nach zwei Methoden untersucht, von welchen die eine der Bildung, die andere der Zersetzung der Säure entspricht. Die untersuchten Reactionen sind:

- a) Absorption von Chlor durch Natronlösung.
- b) Reduction der unterchlorigen Säure durch Jodwasserstoff.

Diese beiden Methoden haben folgende Resultate gegeben:

$$(\text{Cl, O, H, Aq}) = \begin{cases} \text{a} \dots 29963^\circ \\ \text{b} \dots 29793 \\ \text{Mittel } 29878^\circ. \end{cases}$$

Diese Werthe stützen sich nur auf Kenntniss der Bildungswärme des Wassers, der Chlor- und der Jodwasserstoffsäure und der Neutralisationswärme des Natrons.

2) Die Jodsäure ist ebenfalls nach zwei Methoden untersucht: einerseits wurde die Säure in ihre Bestandtheile zersetzt, andererseits die Bildung der Säure aus ihren Bestandtheilen vollzogen. Die benutzten Reactionen waren:

- a) Reduction von Jodsäure durch Jodwasserstoff.
- b) Oxydation von Jodwasserstoff durch unterchlorige Säure.

Die Resultate nach diesen beiden Methoden sind:

$$(\text{J, O}^2, \text{H, Aq}) = \begin{cases} \text{a} \dots 55844^\circ \\ \text{b} \dots 55542 \\ \text{Mittel } 55713^\circ. \end{cases}$$

Da diese Werthe sich nur auf Wasser, unterchlorige Säure und Chlor- und Jodwasserstoff stützen, bilden sie gleichzeitig eine Controle für die diesen Körpern beigelegten Werthe.

3) Oxydationswärme des Zinnchlorürs. Diesen Werth habe ich auf dreifache Art bestimmt, von welchen die eine Bestimmung den Werth ganz unabhängig von allen bekannten Grössen giebt, sodass die Berechnung nicht einmal Kenntniss der calorischen

Constanten des Wassers und des Chlorwasserstoffs voraussetzt. Die Oxydationswärme ist bestimmt worden:

- a) mittelst unterchloriger Säure,
- b) mittelst Jodsäure,
- c) durch die Kreismethode.

Für unseren speciellen Fall ist die Kreismethode die folgende.

Drei Lösungen: übermangansaures Kali, chlorwasserstoffhaltiges Zinnchlorür und chlorwasserstoffhaltiges Wasserstoffhyperoxyd, lässt man zu zwei und zwei auf einander reagiren. Es sei die Wärmetönung bei der Reaction von 1 Mol. Zinnchlorür auf äquivalente Mengen von übermangansaurem Kali und Wasserstoffhyperoxyd bezüglich A und B und die Wärmetönung bei der Reaction von Wasserstoffhyperoxyd auf übermangansaures Kali C, dann ist

$$A + B - C = 2R,$$

wenn R die Oxydationswärme des Zinnchlorüres bezeichnet. Es stützt sich demnach diese Bestimmung von R auf keine anderen Beobachtungen. Die Resultate dieser drei Methoden sind folgende:

$$(\text{Sn Cl}^6 \text{ H}^4 \text{ Aq, O}) = \begin{cases} a \dots 65611^\circ \\ b \dots 66010 \\ c \dots 65617 \\ \text{Mittel } 65746^\circ. \end{cases}$$

Addiren wir zu dieser Grösse den Werth

$$2(\text{H, Cl, Aq}) - (\text{H}^2, \text{O}) = 10273^\circ,$$

so resultirt

$$(\text{Sn Cl}^6 \text{ H}^4 \text{ Aq, Cl}^2) = 76019^\circ$$

als die Wärmetönung, welche der Bildung von Zinnchlorür mittelst einer chlorwasserstoffhaltigen Lösung von Zinnchlorür und gasförmigem Chlor entspricht. Hr. Berthelot giebt den Werth 78600°. Ich glaube aber, dass er sich bezüglich der specifischen Wärme dieser viel Chlorwasserstoff enthaltenden Lösungen geirrt hat; denn das calorimetrische Äquivalent solcher Lösungen ist stets bedeutend geringer, als das in denselben enthaltene Wasser.

4) Das übermangansaure Kali als Oxydationsmittel. Die Wärmetönung bei der Zersetzung dieses Salzes in chlorwasserstoffsaurer Lösung unter Abgabe von 5 Atomen Sauerstoff resultirt:

- a) aus der Reduction mittelst Zinnchlorür,
 - b) aus der Reduction mittelst Wasserstoffhyperoxyd.
- Es geben diese beiden Prozesse folgende Werthe:

$$\frac{1}{2}(\text{Mn}^2 \text{ O}^3 \text{ K}^2 \text{ Aq, 6 HCl Aq}) = \begin{cases} a \dots 11599^\circ \\ b \dots 11856 \\ \text{Mittel } 11727^\circ. \end{cases}$$

Die Wärmeentwicklung bei der Bildung von Manganhyperoxyd aus Manganoxydulhydrat und Sauerstoff ist aus folgenden zwei Processen bestimmt:

- a) Oxydation des Mangansulfats mittelst übermangansauren Kalis.
- b) Reduction des Manganhyperoxydhydrats mittelst Eisensulfats.

Im ersten Prozesse wird Manganhyperoxyd gebildet, im zweiten wieder zersetzt. Die Resultate sind:

$$(\overline{\text{Mn}}, \text{O}) = \begin{cases} a \dots 21249^\circ \\ b \dots 21774 \\ \text{Mittel } 21511^\circ. \end{cases}$$

Aus diesen Größen wird nun die Wärmetönung für andere Zersetzungen der Manganoxyde berechnet; ich habe die Resultate in der am Schluss beigefügten Tafel zusammengestellt.

b) Die Oxydationswärme des Eisenchlorürs. Meine Eisenlösung hatte die Zusammensetzung $\text{Fe Cl}^2 + 2\text{H Cl}$, enthielt demnach pro Molekül 2 Mol. Chlorwasserstoff. Die Oxydationswärme derselben wurde nach drei Methoden bestimmt:

- a) mittelst unterchloriger Säure,
- b) mittelst übermangansauren Kalis,
- c) mittelst gasförmigen Chlors.

Die Resultate sind die folgenden:

$$(\text{Fe}^2 \text{Cl}^2 \text{H}^4 \text{Aq}, \text{O}) = \begin{cases} a \dots 45556^\circ \\ b \dots 44988 \\ c \dots 45207 \\ \text{Mittel } 45250^\circ. \end{cases}$$

Addiren wir hierzu den Werth

$$2(\text{Cl}, \text{H}, \text{Aq}) - (\text{H}^2, \text{O}) = 10273^\circ,$$

dann resultirt

$$(\text{Fe}^2 \text{Cl}^2 \text{H}^4 \text{Aq}, \text{Cl}^2) = 55528^\circ$$

für die Reaction von gasförmigem Chlor auf Eisenchlorürlösung.

6) Die Reactionskonstanten der Reductions- und Oxydationsmittel, sowie sie nach diesen Angaben sich herausstellen, und wie ich sie als zuverlässig bestimmt betrachte, habe ich in folgenden Tafeln zusammengestellt, die demnach an die Stelle der entsprechenden Tafeln meiner Abhandlung in diesen Berichten VI, S. 233 treten müssen.

Tafel II. Reactionsconstanten der Reductionsmittel.

Der Process	Q	
(SO ² Aq, Cl ²)	73907 ^o	für 1 Mol. Chlor.
(Fe ² Cl ² H ⁴ Aq, Cl ²) . .	55523	
(2Fe SO ⁴ Aq, Cl ²)	48763	
(Sn Cl ⁶ H ⁴ Aq, Cl ²) . . .	76019	
(SO ² Aq, O)	63634	für 1 Atom Sauerstoff.
(Fe ² Cl ² H ⁴ Aq, O)	45250	
(2Fe SO ⁴ Aq, O)	38490	
(Sn Cl ⁶ H ⁴ Aq, O)	65746	

Tafel III. Reactionsconstanten der Oxydationsmittel.

Reaction	Q	Disponibile Sauerstoffatome	Q pro 1 Atom Sauerstoff
2(Cl, H, Aq) — (H ² , O)	10273 ^o	1	10273
2(Br, H, Aq) — (H ² , O)	— 11605	1	— 11605
2(Br Aq, H) — (H ² , O)	— 12683	1	— 12683
(Cl, H, Aq) — (Cl, O, H, Aq) . .	9437	1	9437
(Mn ² O ³ K ² Aq, 6H Cl Aq)	58635	5	11727
(Mn ² O ³ K ² Aq, 3SO ² Aq)	69485	5	13897
(Mn ² O ³ K ² Aq, 2H Cl Aq)	55757	3	18586
(Mn ² O ³ K ² Aq, SO ² Aq)	59547	3	19849
(Mn O, SO ² Aq)	4969	1	4969
(2Cr O ² Aq, 3SO ² Aq)	30452	3	10151
— (2Mn O, O ² , 2K Aq)	28257	3	9419
— (2Mn O ² , 2K Aq)	— 14765	5	— 2953
— (Mn, O)	— 21511	1	— 21511
— (2Cr, O ² , Aq)	— 18368	3	— 6289
— (JH Aq, O ²)	— 42542	3	— 14181
— (H ² O, O, Aq)	+ 23074	1	+ 23074

Mit Rücksicht darauf, wie diese Werthe berechnet sind, verweise ich auf meine Abhandlung in Poggendorff's Annalen.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, November 1873.

387. E. Hepp: Ueber die Verbindung von Monochloraldehyd mit Benzol.

(Eingegangen am 10. Dezember.)

Nach den Untersuchungen von Hrn. Prof. Baeyer verbinden sich Chloral und Dichloraldehyd mit Benzol zu Diphenyltri- und dichloräthan, $\text{C Cl}_2 \text{ CH (C}_6\text{H}_5)_2$ und $\text{CH Cl}_2 \cdot \text{CH (C}_6\text{H}_5)_2$ ¹⁾; mit Aldehyd war es dagegen unmöglich, eine Verbindung zu erhalten. Dies ist um so merkwürdiger, als sich der Formaldehyd sehr leicht mit aromatischen Kohlenwasserstoffen vereinigt, aus welcher Quelle er auch stammen mag, sei es aus essigsaurem Methylen, aus Methylal oder, nach einer unveröffentlichten Beobachtung, aus dem von Henry zuerst dargestellten einfach gechlorten essigsauren Methyläther²⁾. Unter den Umständen war es von Interesse, das Verhalten von Monochloraldehyd gegen Benzol zu studiren.

Ausser auf synthetischem Wege kann man bis jetzt auf zwei verschiedene Weisen zum Monochloraldehyd gelangen: aus Monochloracetal nach Lieben's Vorgange³⁾, oder aus Bichloräther nach den übereinstimmenden Angaben von Abeljanz⁴⁾ und Jacobsen⁵⁾: Zu den folgenden Versuchen wurde nur der Bichloräther benutzt, der sich nach Lieben's Vorschrift⁶⁾ leicht in beliebigen Mengen darstellen lässt.

Bringt man concentrirte Schwefelsäure zu einer Mischung von einem Molekül Bichloräther und zwei Molekülen Benzol, so trübt sich die Flüssigkeit, und das Benzol scheidet sich als hellroth gefärbte Schicht auf der Oberfläche aus. Man fährt nun fort mit dem Zusatz von Schwefelsäure unter fortwährendem Schütteln und zeitweisem Abkühlen bis die Reaction zu Ende ist, wobei Ströme von Salzsäure entweichen und die Farbe vom Hellrothen bis ins Dunkelbraune übergeht, lässt einen Tag stehen und giesst die Masse in Wasser. Es wird so ein Oel gebildet, das bis jetzt nicht in einem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden konnte, aber sicher der Hauptmasse nach aus der gewünschten Verbindung $\text{CH}_2 \text{ Cl} - \text{CH (C}_6\text{H}_5)_2$ besteht.

Wenn man nämlich dieses Oel mit Aether aufnimmt, den Aether nach dem Trocknen wieder abzieht und die zurückgebliebene pechartige Masse der trocknen Destillation unterwirft, so entweichen Ströme von Salzsäure, und man bekommt beträchtliche Quantitäten von Stilben, das durch seinen Schmelzpunkt 120° , durch den Schmelzpunkt des

¹⁾ Diese Ber. V, 1098.

²⁾ Diese Ber. VI, 789.

³⁾ Ann. Chim. Phys. (3) 52, 318.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm, 182, 197.

⁵⁾ Diese Ber. IV, 216.

⁶⁾ Annal. Chem. Pharm. 146, 181—184.

Bromadditionsproduktes 235° und durch die Bildung von Tolan beim Erhitzen des Letzteren mit alkoholischer Kalilauge als solches charakterisirt wurde.

Statt des gewünschten Kohlenwasserstoffes $\text{CH}_2::\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, hat sich also bei der trocknen Destillation ein Isomeres, das Stilben $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)::\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$, durch molekuläre Umlagerung gebildet. Ob diese Umlagerung aber unter allen Umständen bei der HCl-Abspaltung stattfindet, oder ob sie eine Folge der höheren Temperatur ist, muss späteren Versuchen vorbehalten bleiben. Jedenfalls steht die Reaction im nahen Zusammenhange mit der von Herrn G. Goldschmidt¹⁾ beobachteten Bildung von Stilben bei der Reduction von Diphenyltrichloräthan mit Zinkstaub, wenn man sich denkt, dass dabei zuerst zwei Atome Chlor durch zwei Atome Wasserstoff ersetzt werden. Es ist so ein zweiter Weg geöffnet, um zu den Homologen des Stilbens zu gelangen, und ich hoffe nächstens in Gemeinschaft mit Herrn Dr. Goldschmidt darüber berichten zu können.

Strassburg i. E., den 7. December 1873.

388. W. Markownikoff: Die dritte isomere Pyroweinsäure.

Vorläufige Mittheilung.

(Eingegangen am 1. December.)

Bei der Behandlung des bromisobuttersauren Aethyls von dem Siedepunkte 157° bis 160°, welches aus reiner Bromisobuttersäure dargestellt wurde, mit Cyankallium und weiterer Bearbeitung der Cyanverbindung nach der gewöhnlichen Methode, habe ich eine krystallinische Säure von der Zusammensetzung der Pyroweinsäure erhalten. Sie unterscheidet sich von der Isopyroweinsäure aus Buttersäure dadurch, dass sie beim Erhitzen keine Buttersäure giebt, von der gewöhnlichen Pyroweinsäure aber durch ihre Unfähigkeit, ohne Zersetzung zu schmelzen. Sie ist weit weniger in Wasser löslich, als die beiden andern isomeren Säuren und kann sich aus heisser wässriger Lösung in prismatischen Krystallen ausscheiden. Ihre rationelle Formel, von der Bromisobuttersäure abgeleitet, ist $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \text{C}(\text{CO}_2\text{H})_2$. Sie wäre also Dimethylmalonsäure.

Moscau, den 16./28. November.

¹⁾ Diese Ber. VI, 990.

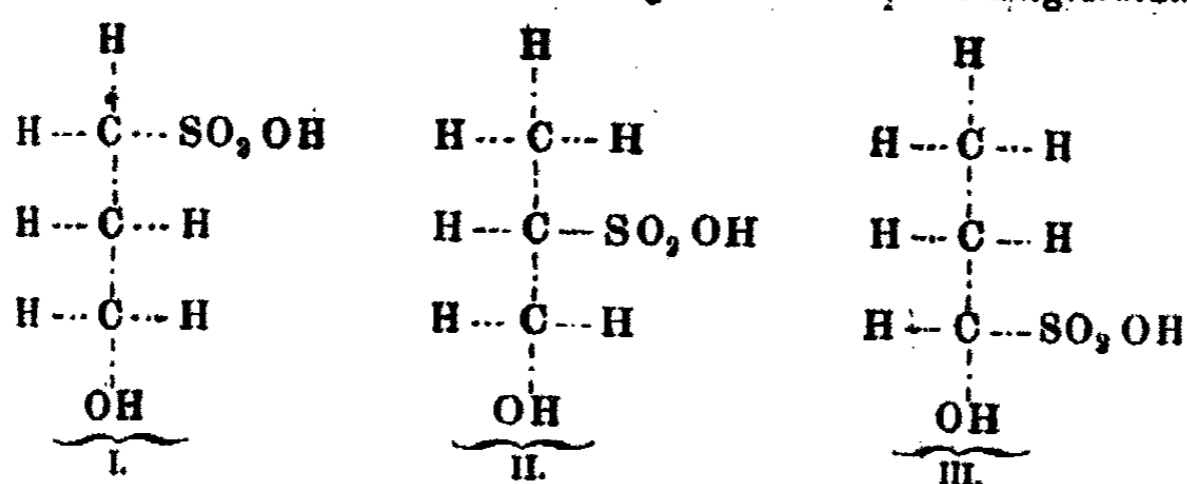
389. Max Müller: Ueber Oxypropansulfonsäure und die Verbindung des Acroléins mit den sauren schwefligsauren Alkalien.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

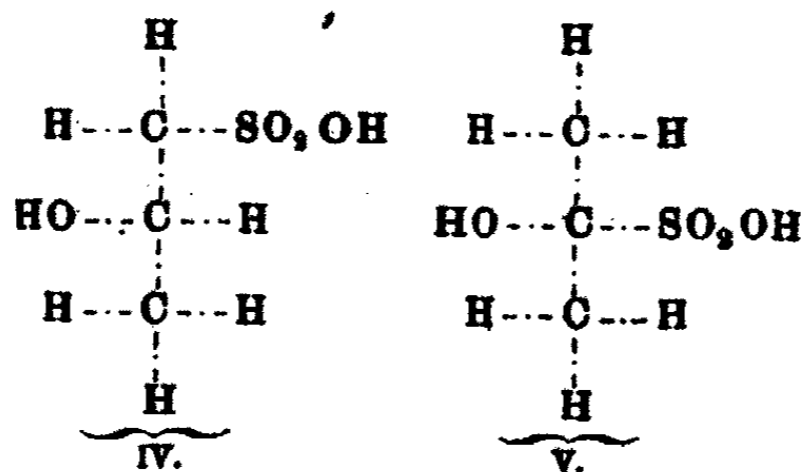
(Eingegangen am 11. December.)

Die Theorie sieht Oxymethansulfonsäuren nur eine voraus; Oxyäthansulfonsäuren müssen schon zwei existiren; grösser wird die Zahl der Isomeren in der Propylreihe, wo ja selbst schon zwei Alkohole gekannt sind, hier lassen sich fünf isomere Oxypropansulfonsäuren prognosticiren.

Vom normalen Propylalkohol, der das Hydroxyl am Endkohlenstoff enthält, leiten sich durch die verschiedene Stellung der Sulfogruppe drei Säuren her, welche unter einander Verschiedenheit zeigen müssen. Die Structur derselben wird durch folgende drei Formeln ausgedrückt.



Vertritt die Sulfogruppe ein Wasserstoffatom im Isopropylalkohol, so können nur zwei isomere Säuren entstehen, da hier das Hydroxyl am mittleren Kohlenstoff steht:



Was die Eigenschaften dieser Isomeren anbelangt, so darf *a priori* mit Bestimmtheit erwartet werden, dass drei davon beständiger Natur sind, nämlich die, welche das Hydroxyl und die Sulfogruppe an verschiedenen Kohlenstoffen enthalten — I, II und IV — während bei III und V wahrscheinlich ist, dass sie, der Aethyliden-Kategorie angehörig, nicht grosse Stabilität zeigen werden.

In der Absicht, diese fünf isomeren Verbindungen darzustellen, habe ich Versuche begonnen; ich will dieselben, so weit sie bis jetzt gediehen, hier kurz mittheilen.

Zuerst habe ich den normalen Propylalkohol der Einwirkung des Schwefelsäure-Anhydrids unterzogen. Zu reinem Propylalkohol wurde unter guter Kühlung so lange Schwefelsäure-Anhydrid geleitet, bis die Flüssigkeit, welche sich bei dieser Operation stark bräunt, an der Luft deutliche Nebel von wasserfreier Schwefelsäure ausstösst. Sodann wurde mit Wasser verdünnt, längere Zeit gekocht und mit Bleicarbonat neutralisirt, das Blei dann mit Schwefelwasserstoff entfernt, und aus der so erhaltenen, noch gefärbten Lösung der freien Säure wurden verschiedene Salze dargestellt.

Sämmtliche Salze waren aus der wässrigen Lösung nicht in Krystallen zu erhalten; auch in heissem absoluten Alkohol zeigten sie sich so wenig löslich, dass nur verschwindend kleine Mengen auf diesem Weg beschafft werden konnten. Es gelingt jedoch in ausgezeichneter Weise, das Kaliumsalz aus Alkohol unter Hochdruck umzukrystallisiren. Schliesst man dasselbe in eine Röhre mit 99 pCt. Alkohol ein und erhitzt einige Zeit auf ca. 140° , so findet man nach dem Erkalten der Röhre aus dem Alkohol, der oft gelatinös erstarrt, eine Menge schneeweisser kleiner Nadelchen abgeschieden. Besonders günstig ist es, dass die färbenden Substanzen auch bei hoher Temperatur vollständig unlöslich sind, und dass ferner das ungelöst gebliebene Salz bei der hohen Temperatur durch den geringen Wassergehalt des Alkohols schmilzt und dann fest an den Glaswänden haftet, sodass die Krystalle bequem nach dem Oeffnen der Röhre entfernt werden können. Man spült mit Alkohol aus, sammelt auf einem Filter und lässt abtropfen. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure zeigen die Krystalle schönen Perlenglanz. Die Analyse des bei 140° getrockneten Salzes ergab genau die Zusammensetzung des oxypropan-sulfonsauren Kaliums.

Ich zog dann ferner den Allylalkohol in den Kreis der Untersuchungen; dieser musste, wenn es gelang, ihn mit saurem schwefligsaurem Salz zu vereinigen, eine Säure von gleicher Zusammensetzung, identisch oder isomer, liefern.

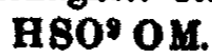
Reiner, bei 92° siedender Allylalkohol wurde am aufrecht stehenden Kühler mit einer conc. Lösung von saurem, schwefligsaurem Kalium erhitzt. Nach einiger Zeit ist der Alkohol verschwunden, und es hat sich in der That das Kaliumsalz einer sehr beständigen Sulfonsäure gebildet. Dieselbe wurde auf folgende Weise vom überschüssigen schwefligsauren Kalium getrennt. Die Lösung wurde im starken Ueberschuss mit Schwefelsäure versetzt und das zwanzigfache Volum Alkohol hinzugefügt. Nach dem Verdunsten der vom abgeschiedenen schwefelsauren Kalium befreiten Flüssigkeit wurde mit Wasser ver-

setzt und zur Zersetzung der Aethylschwefelsäure längere Zeit gekocht, sodann mit Bleicarbonat neutralisirt und das Blei durch Schwefelwasserstoff entfernt. Die so erhaltene Lösung der Säure wurde mit Kaliumcarbonat abgestumpft und eingedampft.

Es resultirte ein Kaliumsalz, welches, aus Alkohol bei sehr hoher Temperatur umkrystallisirt, genau dieselben Eigenschaften zeigte, wie das oxypropansulfonsaure Kalium, welches aus Propylalkohol und Schwefelsäure-Anhydrid bereitet war. Natürlich wurde die Identität auch durch die Analyse bestätigt.

Ueber die absolute Stellung der Sulfogruppe in dieser Säure lässt sich nach diesen Versuchen noch kein bestimmter Schluss ziehen; jedenfalls aber muss die Thatsache heraus gelesen werden, dass Hydroxyl und Sulfogruppe an einem Kohlenstoff nicht stehen können.

Wenn es überhaupt noch eine Frage ist, wie die sauren schwefligsauren Salze constituirt sind, ob der noch durch Metalle vertretbare Wasserstoff an der Seite des Schwefels oder des Sauerstoffs steht, so lehren diese Versuche die Richtigkeit der ersten Annahme:



Es wird diese Anschauung noch durch einige andere Thatsachen unterstützt. Zwar sind Additionen von primären Sulfiten der Alkalien zu Verbindungen mit doppelter Kohlenstoffbindung bisher noch wenig ausgeführt worden, jedoch zeigen die wenigen Angaben, welche darüber vorliegen, dass stets wahre Sulfonsäuren gebildet werden. Ich erinnere nur an die Arbeiten von Messel¹⁾ und Credner²⁾, welche nachgewiesen haben, dass Fumar- und Maleinsäure sich mit saurem schwefligsaurem Kalium zu dem Kaliumsalz derselben Sulfobernsteinsäure vereinigen, welche Fehling³⁾ aus Bernsteinsäure-Anhydrid erhielt.

Die beschriebene Oxypropansulfonsäure lässt sich aber auch noch, allerdings auf Umwegen, aus dem Acrolin darstellen, und diese Reaction scheint mir von ganz besonderer Wichtigkeit.

Bekanntlich besitzen sämtliche Aldehyde die Eigenschaft, sich mit sauren Sulfiten zu zum Theil krystallisirenden Verbindungen zu vereinigen. Dieselben, Salze einbasischer Säuren zeichnen sich dadurch aus, dass durch Säuren und Alkalien sofort die Componenten regenerirt werden. In der Reihe der Fettsäuren besitzt erst, wie dieses Bertagnini nachgewiesen und Mendelejeff genauer untersucht und bestätigt hat, die önanthalschweflige Säure einige Stabilität; die verdünnte wässrige Lösung verträgt aber auch keine Erwärmung.

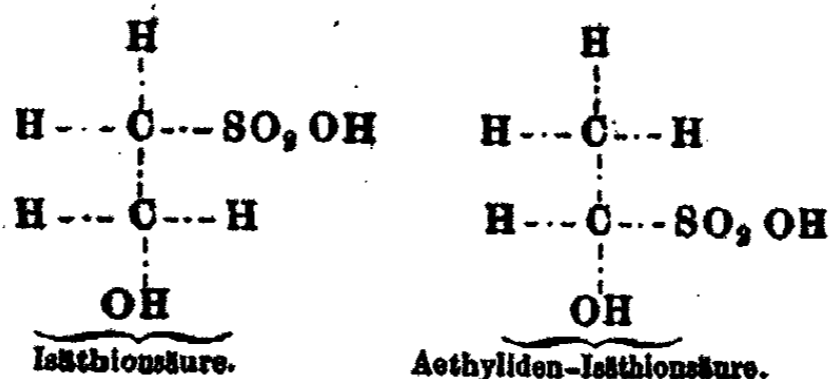
In Betreff der Constitution dieser Verbindungen ist wohl die einfachste Annahme, welche man machen kann, die, dass der doppelt

¹⁾ Zeitschrift f. Chem. 1870, 459.

²⁾ Zeitschrift f. Chem. 1870, 77.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 88, 285.

gebundene Sauerstoff sich aufrichtet, mit dem Wasserstoff des Sulfats Hydroxyl bildet, und die Sulfogruppe an die so frei gewordene Affinität tritt. Weil beide Gruppen an einem Kohlenstoff liegen, zeigen diese Säuren die ihnen eigenthümliche Unbeständigkeit. Der Aldehyd der Essigsäure liefert eine Verbindung, welche demnach als Aethyliden-Isäthionsäure aufzufassen wäre.

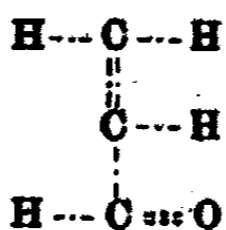


Die Richtigkeit dieser Interpretation ist als bewiesen zu betrachten, wenn es gelingt, den Formaldehyd mit sauren schwefligsauren Alkalien zu verbinden, und diese Verbindung identisch mit der von mir früher beschriebenen Oxymethansulfonsäure¹⁾ ist.

Nun sind bereits von Hofmann²⁾ Versuche mit dem Formaldehyd angestellt worden, jedoch mit negativem Resultat. Auch ich habe bisher noch keine günstigen Erfolge erzielt, betrachte jedoch meine Versuche in dieser Richtung durchaus nicht als abgeschlossen.

Auffällig musste die Beobachtung erscheinen, welche Hübner und Geuthor³⁾ schon vor längerer Zeit gemacht haben. Diese Forscher geben nämlich an, dass das Acrolein sich mit saurem schwefligsaurem Natron zu einer nicht krystallisirbaren Verbindung vereinige, aus welcher weder durch Säuren schweflige Säure, noch durch Alkalien Acrolein regenerirt werden könne.

Das Acrolein, über dessen Constitution



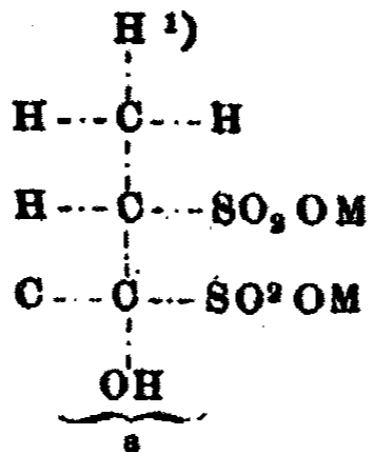
wohl kein Zweifel mehr herrscht, ist ein Körper, der die Bedingungen bietet, sich mit zwei Molekülen von sauren Sulfiten zu verbinden. Das eine Molekül addirt sich nach der Art, wie dieses die Aldehyde überhaupt thun, richtet den doppelt gebundenen Sauerstoff auf; das zweite sprengt, wie beim Allylalkohol, die doppelte Bindung.

¹⁾ Diese Ber. VI, S. 1081.

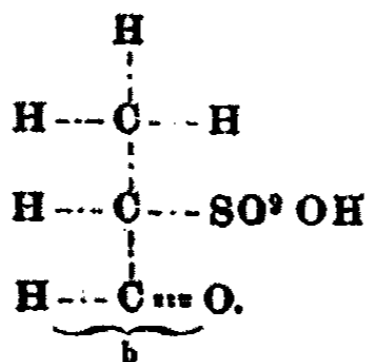
²⁾ Diese Ber. II, S. 162.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 114, 51.

Es schien mir nun äusserst wahrscheinlich, dass wenn man Acrolein zu überschüssigem Sulfit bringt, in der That eine derartige Oxybisulfonsäure entsteht:



Unter den Zersetzungsprodukten einer solchen Säure darf natürlich kein Acrolein auftreten; wohl aber muss durch Säuren und Alkalien die eine Sulfogruppe mit dem an demselben Kohlenstoff grenzenden Wasserstoff des Hydroxyls als schweflige Säure und Wasser eliminirt werden. Es würde dann eine eigenthümliche Säure folgender Constitution gebildet werden müssen.



Letztere wäre die wahre Sulfosäure des Acroleins und müsste vor Allem noch die reducirenden Eigenschaften desselben bewahrt haben. Durch nascirenden Wasserstoff sollte daraus die schon besprochene Oxypropansulfonsäure, durch Oxydation die von Hofmann und Buckton²⁾ aus Propionitril und rauchender Schwefelsäure dargestellte Sulfopropionsäure entstehen. Isomere beider Säuren waren natürlich auch event. zu erwarten.

Soweit die theoretischen Betrachtungen, auf Grund deren die Untersuchung begonnen wurde. In der That haben sich dieselben bis ins Detail vollständig bestätigt.

Ein Mol. Acrolein wurde in der Weise mit zwei Mol. saurem schwefligsaurem Natrium zusammengebracht, dass zu einer conc. Lösung des letzteren vorsichtig das erstere immer in kleinen Portionen eingetragen wurde. Das Gefäss, worin die Operation vorgenommen

¹⁾ Es ist natürlich nicht abzusehen, welche Stellung die Sulfogruppe beim Sprengen der doppelten Bindung nimmt; ich wähle vorläufig den mittleren Kohlenstoff, werde aber durch das Experiment die Richtigkeit dieser Ansicht prüfen.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 100, 159.

ward, muss, da bei der Reaction starke Wärmeentwicklung eintritt, um einen Verlust an Acrolein zu vermeiden, gut gekühlt werden.

Ist ein Mol. eingetragen worden, so ist nach dem Umschütteln der charakteristische Geruch des Acroleins vollständig verschwunden. Die Lösung nimmt aber nun kein Acrolein mehr auf, fügt man mehr davon zu, so tritt sofort der bekannte die Augen heftig angreifende Geruch auf.

Aus der erhaltenen Lösung ist durch Concentration über Schwefelsäure oder im Wasserbade nichts Krystallinisches zu erhalten; dieselbe zeigt im Allgemeinen folgende Eigenschaften. Mit Säuren versetzt, giebt sie schweflige Säure, aber kein Acrolein. Chlorbarium erzeugt keine Fällung, jedoch sofort, wenn mit Ammoniak versetzt wird; der Niederschlag besteht aus schwefelsaurem Barium. Letztere Eigenschaft zeigten die Salze aller von mir untersuchten aldehydschwefligen Säuren. Aus letzteren kann so die schweflige Säure vollständig entfernt werden. Essigsäures Blei erzeugt eine starke Fällung. Die ammoniakalische Lösung mit Silbernitrat versetzt, wirkt stark reducierend: met. Silber wird in Form eines glänzenden Spiegels an den Wandungen des Proberohrs abgeschieden. Absoluter Alkohol fällt aus der Lösung einen zähen Schleim, welcher nach einiger Zeit zu krystallinischen Warzen erstarrt.

Letztere lassen sich bei ca. 140° trocknen, ohne zersetzt zu werden. Sie wurden analysirt. Es durften natürlich keine absolut stimmenden Zahlen erwartet werden, jedoch sind die erhaltenen Daten völlig befriedigend, sie schwanken nur innerhalb eines halben Procents.

Es stellte sich in der That heraus, dass das Kaliumsalz einer Säure vorlag, welche schon oben mit a bezeichnet wurde. Dieselbe würde zweckmässig den Namen Sulfo-acroleinschweflige Säure erhalten.

Wie die Constitution einer derartigen Verbindung erwarten liess, kann daraus durch Säuren nur die Hälfte der schwefligen Säure ausgetrieben werden. Ebenso fällt durch Chlorbarium aus der ammoniakalischen Lösung nur die Hälfte als schwefligsaures Barium. Auch dieser Fall wurde durch die Analyse festgestellt.

Ammoniak, überhaupt Alkalien, zersetzen also die Säure und zwar in dem Sinne, dass schweflige Säure eliminirt und eine Säure gebildet wird, welche oben mit b bezeichnet wurde. Ich schlage dafür den Namen Acroleinsulfonsäure vor. Salze derselben von guten Eigenschaften zu erhalten, wollte mir bisher nicht gelingen; wohl aber habe ich durch Oxydation die vorausgesehenen Produkte erhalten.

Das Kaliumsalz der sulfo-acroleinschwefligen Säure wurde mit starker ammoniakalischer Silberoxydlösung längere Zeit im Wasserbade erhitzt, bis eine abfiltrirte Probe bei weiterem Erwärmen kein met. Silber mehr abschied. Es wurde dann eingedampft, bis kein Silber in Lösung ging, eine Operation, welche einige Zeit in Anspruch nimmt.

Nach der Filtration wurde die stark eingeeengte Lösung mit Schwefelsäure stark übersättigt und das dreifache Vol. Alkohol hinzugefügt. Die vom schwefligsauren Kalium abfiltrirte Flüssigkeit wurde verdunstet, mit Wasser verdünnt und zur Zersetzung der Aethylschwefelsäure längere Zeit gekocht, dann mit Bariumcarbonat neutralisirt. Aus der conc. Lösung schieden sich nach einiger Zeit schöne, zu Gruppen vereinigte Nadelchen ab. Dieselben nochmals aus Wasser umkrystallisirt, besaßen Zusammensetzung und Eigenschaften des Sulfopropionsauren Bariums.

Durch Oxydation geht also die Acroleinsulfonsäure in Sulfopropionsäure über, identisch mit der aus Propionitril und rauchender Schwefelsäure erhaltenen.

Zu dem Reductionsversuch wurde eine Lösung der sulfo-acroleinschwefligen Säure mit Natriumamalgam längere Zeit behandelt und zur Isolirung der gebildeten Säure ein ähnlicher Weg eingeschlagen, wie eben bei der Sulfopropionsäure erläutert wurde. Da das oxypropansulfonsaure Kalium die charakteristischsten Eigenschaften besitzt, so wurde hier das Kaliumsalz bereitet.

Wie zu erwarten war, stellte sich dann auch heraus, dass sich eine Säure gebildet hatte, welche identisch ist mit der aus Allylalkohol und saurem schwefligsaurem Kalium und Propylalkohol und Schwefelsäure-Anhydrid dargestellten Oxypropansulfonsäure.

390. A. C. Oudemans jr.: Erwiderung.

(Eingegangen am 11. December.)

In Heft 17, S. 1282 u. f., dieser Berichte hat Hr. Landolt eine Entgegnung auf die in Heft 15 von mir gemachten Bemerkungen publicirt, welche mir zu einer weiteren Erörterung Veranlassung giebt.

I. Landolt sagt, dass ich ihn missverstanden habe, und dass er gar nicht daran gedacht habe, die aus seinen Beobachtungen abgeleiteten Zahlen abzukürzen; dass er auch nicht behauptet habe, das S. D. V. der Säuren und neutralen Tartrate verhalte sich zu dem der Weinsäure wie 2:1 und 3:1 in geraden Zahlen.

In einer Erläuterung (S. 1283) präcisirt er seine Meinung jetzt näher und wiederholt (?) er den Schluss, welchen er aus seinen Zahlen zu ziehen gedachte, ausführlicher.

Ich muss gleich anfangs bemerken, dass Landolt selbst die (nach seiner Versicherung) „irrigte Auffassung“, welcher ich in meinen Bemerkungen in Heft 15 Ausdruck gab, veranlasst hat.

In Heft 14 S. 1073 giebt nämlich Landolt ein kurzes Resumé der früheren von E. Mulder und Krecke ausgeführten Arbeiten und

erwähnt des von Ersterem aufgestellten Gesetzes der multiplen Drehungen. Wenn man nun weiss, dass sowohl Mulder als Krecke das Wort multiple in seiner wahren Bedeutung (nämlich als ein Vielfaches in ganzen Zahlen) benutzt haben, wenn man weiter sieht, dass Landolt's Absicht war, dieses Gesetz einer scharfen experimentellen Prüfung zu unterwerfen, und dann die Worte liest, womit er S. 1076—1077 seinen Schluss formulirt, — Worte, welche kurzweg mit dem Satz enden:

Damit ist also das Gesetz der multiplen Drehungen bestimmt festgesetzt,

so ist es sehr erklärlich, dass ich (und Andere mit mir) die Landolt'sche Abhandlung so auffasste, wie ich es in meinen Bemerkungen aneinander setzte.

Zwar war diese Auffassung in Widerspruch mit dem Sinn der auf Seite 1077 angegebenen Berechnungen; aber die jedesmal wieder vorkommenden Worte: „einfaches Verhältniss“, — „Verdoppelung“, — „Verdreifachung“, die kenntliche Tendenz, die Zahl 2.53 beim Aethyltartrat als zu klein zu signaliren und als räudiges Schaf aus der Heerde zu verbannen, das Alles befestigte mich natürlich in der Ueberzeugung, dass meine Auffassung die richtige war, wenn ich auch den von Landolt selbst in seiner Entgegnung hervorgehobenen Widerspruch nicht zu lösen vermochte.

Was jetzt die von Landolt gegebene Erläuterung anbelangt, so muss ich gestehen, dass ich weit davon entfernt bin, dadurch befriedigt zu sein. Zwar constatire ich mit Freude, dass Landolt jeder der von ihm gefundenen Zahlen eine specielle Bedeutung beilegt¹⁾, und dass also die Zahlen ungleich sein müssen, dass weiter die Abweichungen der Zahlen unter einander vollkommen naturgemäss sind; aber desto verwerflicher scheint mir der Schluss, dass diese Zahlen etwas Gesetzmässiges zeigen, das mit den ganzen Zahlen 2 oder 3 in irgend einer Weise zusammenhängt.

Denn was soll ein Gesetz bedeuten, worunter man die verschiedenen Glieder einer Gruppe zusammenfasst, und dem keines der Glieder gehorcht, weil es naturgemäss ist, dass es dem Gesetze nicht gehorchen kann?

Es versteht sich, dass ich aus diesem Grunde das Berechnen eines Mittelwerthes einer durchschnittlichen Zahl auch für ganz unstatthaft halten muss.

II. Landolt meint, bei der Vergleichung des S. D. V. der

¹⁾ Ich hebe hervor, dass die Behauptung, das S. D. V. der Tartrate sei ein Multipolum des den Tartraten angehörenden S. D. V. von Landolt in seiner Entgegnung so irrationell gefunden wird, dass, wie er sagt, sicher kein Mensch ihr Glauben schenken würde.

Weinsäure und dem der Tartrate sei die Wahl einer Lösung von 7.69 Grm. Säure in 100 C. C. vollkommen gerechtfertigt und nicht willkürlich, weil sie den Lösungen der untersuchten Tartrate äquivalent war. Hierzu bemerke ich, dass ich bei meiner früheren Behauptung beharren muss.

Es ist klar, dass man ein constantes Verhältniss zwischen zwei ohne gegenseitige Connexion sich ändernden Substanzen nicht bestimmen kann; ein derartiges Verhältniss kann nicht bestehen. Ich habe es darum immer für verwerflich gehalten, das S. D. V. einer Substanz, wie die Weinsäure, das von der Concentration der Lösungen so stark beeinflusst wird und ausserdem von so vielen anderen Umständen abhängig ist, mit dem ihrer Salze zu vergleichen, deren jedes für sich sich wieder anders verhält.

Will man dennoch ein annäherndes Verhältniss zwischen den zwei betreffenden Grössen bestimmen, so ist, nach meiner Ueberzeugung, der einzig rationelle Weg, dass man die Substanzen untersucht unter Umständen, wo sie von der Concentration am wenigsten beeinflusst werden. Dies ist der Fall bei einer unendlich grossen Verdünnung. Es wäre demnach am besten, wenn man die Werthe des S. D. V. der Tartrate und der Weinsäure beide bei unendlich grosser Verdünnung mit einander vergliche. Das S. D. V. der Weinsäure bei unendlich grosser Verdünnung lässt sich aus den von verschiedenen Forschern gegebenen Formeln berechnen; das der Tartrate unter denselben Umständen ist nicht bekannt.

Landolt bemerkt aber in seiner ersten Abhandlung, S. 1074, dass das S. D. V. der Tartrate mit der Verdünnung der Lösungen sich nur wenig ändere, und für viele Fälle wird dies durch die Vergleichung der von Krecke in den *Archives neerlandaises* für das S. D. V. bei Lösungen von 20 pCt. Salzgehalt mit denen von Landolt für Lösungen von weniger als 10 pCt. Salz bestätigt.

Wenn also Landolt sagt, meine Zahlen seien nicht exact, so muss ich ihm zwar beistimmen, aber zugleich behaupten, dass sie exacter sind, als die seinigen, denn sie sind nach einer weniger irrationalen Methode berechnet. Die Publication der von Landolt versprochenen Abhandlung wird übrigens zeigen, welche Zahlen man bei einer unendlichen Verdünnung für die Tartrate erhält.

III. Hr. Landolt nennt es naïv, dass ich die von mir berechneten Zahlen in eine Reihe nach zunehmender Grösse aufgestellt habe.

Diese „Naivetät“ ist ganz und gar gerechtfertigt, denn es war nicht meine Absicht, wie Hr. Landolt Gesetzmässigkeiten zu suchen, sondern zu zeigen, dass die verschiedenen Tartrate nicht in scharf getrennten Gruppen vertheilt werden konnten, deren S. D. V. ein einfaches Multiplum von dem der Weinsäure ist, und zu beweisen,

dass auf den ersten Blick die Nicht-Existenz einer Gesetzmässigkeit hervorleuchtet.

Naturgesetze sollen, wenn sie wirklich einen wissenschaftlichen Werth haben, ganz unabhängig sein von der Kunst, die Zahlen zu gruppieren.

Dass die auf S. 1077 ausgeführten Berechnungen (woraus z. B. folgt, dass das S. D. V. des Seignettesalzes das Mittel hält zwischen dem des Kalium- und Natriumtartrates) wirklich zu merkwürdigen Ergebnissen führen, habe ich nicht bestritten. Ich glaube, dass hierin gerade die Quintessenz der Landolt'schen Abhandlung liegt und hebe nochmals hervor, dass diese Ergebnisse das Nichtbestehen eines Gesetzes der multiplen Drehungen beweisen.

Behaupten zu wollen, dass bei der naturgemässen Differenz der einzelnen von Landolt erhaltenen Zahlen dennoch ein einfaches Verhältniss zwischen diesen Zahlen und dem S. D. V. der Weinsäure, und also implicite eine Gleichheit der ungleichen Zahlen stattfindet, scheint mir wirklich nichts Anderes als ein Wortspiel zu sein.

IV. Was endlich die von Hrn. Landolt gemachte Schlussbemerkung betrifft, so achte ich sie keiner Antwort werth. Das chemische Publicum wird mir Dank wissen, wenn ich Hrn. Landolt nicht auf das Terrain der Personalitäten folge, welches der Wissenschaft fern bleiben soll.

Jeder, der das von mir Geschriebene liest, wird einsehen, dass es mir nur zu thun war, in der Kürze ein Urtheil über die bei früheren Arbeiten befolgte Methode auszusprechen, ein Urtheil, für welches ich Hrn. Landolt keine Verantwortung schuldig bin, wovon ich aber kein einziges Wort zurücknehme.

391. G. Scheffer: Beitrag zur Kenntniss der Ultramarin-Verbindungen.

(Eingegangen am 13. Dezember.)

Nur das lebhafteste Interesse, welches in neuerer Zeit das Ultramarin erregt, bewegt mich, einige vorläufige, und wie ich mir wohl bewusst, unvollkommene Notizen der Gesellschaft vorzulegen, welche gleichwohl nicht bedeutungslos sein dürften, und mit deren fernerer Ausarbeitung ich noch beschäftigt bin. Bei unterdrückter Ultramarinbildung gelingt es, einen gelben Körper zu erhalten, der beim weiteren Fortschreiten der Operation in einen rothen und sodann in einen blauen, das verlangte Ultramarin, übergeht. Die Farbe geht vom rein Gelben allmählig in's Röthlichgelbe durch Roth in's Violette über, von diesem plötzlich in das Blau, so dass man im Violetten oft

wohl ausgebildete Körner von Blau findet. Folgende Analysen veranschaulichen die Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.
Das rohe Produkt enthält: Na_2SO_4	28.83	24.50	17.95	19.82.
Das ausgewaschene enthält: SiO_2	49.55	46.35	49.38	50.64.
Na	8.97	9.93	11.90	12.00.
Al_2O_3	22.13	23.30	20.35	20.95.
St	13.22	13.96	14.02	13.46.
$\text{S}\beta$	12.27	12.15	12.00	11.05.

I. ist Gelb, II. Roth, III. und IV. Blau.

In den vorstehenden Analysen versäumte ich, die chemisch gebundene von der mechanisch eingemengten Kieselsäure, Sand und unzersetztem Thon zu trennen, was ich in späteren Analysen stets gethan, und welche letztere Substanzen sich im Durchschnitt auf 10 pCt. stellen. Unter St verstehe ich die durch Schmelzen der Verbindung mit Salpeter und Kalihydrat erhaltene totale Quantität, unter $\text{S}\beta$ die durch Zersetzen der Substanz durch Salzsäure im elementaren Zustande zurückbleibende Menge des Schwefels. Gelbes und rothes Ultramarin, wenn ich die fraglichen Substanzen so nennen darf, enthalten keine Spur freien Schwefels, wohl aber blaues, welches entweder durch Schwefelkohlenstoff oder durch Rösten davon befreit wurde.

Auffallend ist hierbei die Differenz im Natrium-Gehalte bei im Uebrigen fast gleicher Zusammensetzung. Vorliegende Körper wurden aus verschiedenen, wenn auch ähnlichen Mischungen gewonnen. Unwesentliche Bestandtheile, als: Kalk, Eisen, Kali sind in der Analyse subtrahirt, sie betragen nie über 0.2 pCt., mit Ausnahme des Eisenoxydes, welches von 0.18 bis 1.90 pCt. schwankte, ohne die Farbe anscheinend zu alteriren. Durch weiter fortgesetzte Untersuchungen hoffe ich, zu einer Berechnung einer Formel gelangen zu können.

Schliesslich erlaube ich mir, Herrn W. Büchner für die mir bei diesen Arbeiten gewährte liberale Unterstützung durch Material etc. meinen Dank hier auszusprechen.

392. A. Michaelis und C. Mathias: Ueber Schwefeloxytetrachlorid.

(Zweite Mittheilung.)

(Aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnicums zu Karlsruhe.)
(Eingegangen am 13. December.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit O. Schifferdecker angegeben, dass das Schwefeloxytetrachlorid sich bei längerem Aufbewahren (auch in zugeschmolzenen Glasröhren) in eine Flüssigkeit verwandle. Nachdem uns jetzt grössere Mengen der letzteren zur Disposition standen, haben wir dieselbe näher untersucht und sind zu folgenden Resultaten gelangt.

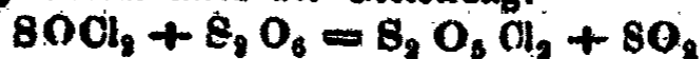
Die gebildete Flüssigkeit war schwach gelb gefärbt, leicht beweglich und zersetzte sich mit Wasser erst allmählig und ganz ruhig in Salzsäure, Schwefelsäure und schwefelige Säure, während das feste Tetrachlorid sich momentan unter heftigem Zischen und unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Der Destillation unterworfen ging die ganze Menge derselben constant bei 73° über²⁾. Wir vermutheten daher zunächst, dass wir es mit einer einheitlichen Verbindung zu thun hätten. Die Analyse eines mehrfach destillirten Productes bestätigte diese Annahme. Dieselbe führte zu der Formel $S_2O_3Cl_4$.

Berechnet.	Gefunden.
S = 25.24	25.31
Cl = 55.85	55.69
O. = 18.91	—
100.00	

Die Flüssigkeit war also ebenso zusammengesetzt, wie das feste Tetrachlorid. Es ist aber $S_2O_3Cl_4 = SOCl_2 + SO_2Cl_2$, d. h. die Flüssigkeit konnte auch aus einem Gemenge von gleichen Molekülen Thionylchlorür und Sulfurylchlorid bestehen. Dass diese durch Destillation nicht zu trennen, lag auf der Hand, da die erstere Verbindung bei 70°, die letztere bei 78° siedet. Eine Dampfdichte-Bestimmung³⁾, die allein hierüber entscheiden konnte, führte in der That zu Zahlen, welche die Hälfte der nach der Formel $S_2O_3Cl_4$ berechneten Dampfdichte nahe kommen. Es war aber immerhin noch von Interesse, die einzelnen Componenten chemisch von einander zu trennen, zumal sich SO_2Cl_2 aus einem Schwefelsäurederivat nur so selten erhalten lässt.

¹⁾ Diese Ber. VI, 996.²⁾ Bei der Destillation einer grösseren Menge dieser Flüssigkeit, welche aus Schwefeloxytetrachlorid, das statt in einer zugeschmolzenen Glasröhre in einem dicht verkitteten Glase enthalten, entstanden war, hinterblieb eine geringe Menge von SO_2 , HCl , wahrscheinlich durch Anziehung von etwas Feuchtigkeit gebildet.³⁾ Dieselbe wurde nach der Methode von Dumas ausgeführt. Die Hofmann'sche Methode war nicht anwendbar, da die Substanz das Quecksilber angreift.

Hierzu musste die Flüssigkeit mit einer Substanz zusammengebracht werden, welche SOCl_2 zersetzt, während sie SO_2Cl_2 unverändert liess. Als solche eignet sich am besten Schwefelsäureanhydrid, welches sich mit Thionylchlorür nach der Gleichung:



umsetzt. Wir erhielten in der That durch Hinzudestilliren von der berechneten Menge SO_2 zu einer bestimmten Menge unserer Flüssigkeit bei 146° siedendes Pyroschwefelsäurechlorid und ein bei $68-70^\circ$ siedendes Product unter reichlicher Entwicklung von schwefliger Säure. Die niedrig siedende Fraction wurde noch mit einigen Tropfen der ursprünglichen Flüssigkeit destillirt, um sie von anhaftendem Schwefelsäureanhydrid zu befreien, und dann analysirt. Um bei der Schwefelbestimmung zu zeigen, dass die Verbindung wirklich ein Derivat der Schwefelsäure, wurde mit kalihaltigem Wasser zersetzt, mit Salzsäure übersättigt und dann mit Chlorbarium ausgefällt. Wir erhielten:

Berechnet.	Gefunden.
S = 23.07	24.00

Das betreffende Product war also in der That Sulfurylchlorid.

Der Eine von uns ¹⁾ hat früher gezeigt, dass das Sulfurylchlorid durch Phosphorsuperchlorid unter Chlorentwicklung in Thionylchlorür übergeht:



dementsprechend ging auch unsere Flüssigkeit $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_4$ unter Entwicklung von Chlor vollständig in Thionylchlorür über:



Aus allem diesem geht also hervor, dass das Schwefeloxytetrachlorid allmählig eine molekulare Umlagerung erfährt, indem es in eine gleich zusammengesetzte Flüssigkeit übergeht, welche aus einem Gemenge von gleichen Molekülen Thionylchlorür und Sulfurylchlorid besteht.

Karlsruhe, November 1873.

393. J. V. Janovsky: Analyse zweier Grönländischer Mineralien.
(Fortsetzung.)

(Eingegangen am 15. December.)

In der vorigen Arbeit (Heft 16 d. J.) erwähnte ich, dass das dem Zirkonsyenit ähnliche Mineral ausser monoklinem Feldspath noch einen triklinen enthält; derselbe zeigt deutlich die Riefung, ist farblos und

¹⁾ Jahresber. 1870, 288.

stellenweise mit grünen Nadeln durchwachsen, die wahrscheinlich dem hornblendeartigen Mineral angehören, das ich schon beschrieben habe. Diese Nadeln sind sehr fein und durchziehen die Feldspathkrystalle derart, dass an eine Eliminirung nicht gedacht werden kann. Schwefelsäure und Salzsäure greifen das gepulverte Mineral schwer an --- vor dem Löthrobr schmilzt es nur an den Kanten.

Das specifische Gewicht bestimmte ich zu 2.638.

Es enthält:

			Sauerstoff.
Kieselsäure	57.63	—	30.74
Thonerde	24.32	11.332	12.51
Eisenoxyd	3.92	1.176	
Calciumoxyd	7.65	2.186	3.79
Magnesiumoxyd	0.68	0.272	
Kaliumoxyd	4.03	0.684	
Natriumoxyd	2.41	0.648	
Glühverlust	0.12		
	100.76		

Das Sauerstoffverhältniss berechnet sich zu $\text{Si} : \text{R} : \text{R} = 7.38 : 3 : 0.9$, was durch die Zahlen 7 : 3 : 1 ausgedrückt werden kann. Es handelte sich besonders um die Frage, die vom mineralogischen Standpunkte interessant war, ob der Feldspath ein Labrador oder Oligoklas wäre, da bekanntlich der monokline Feldspath fast ausschliesslich mit Oligoklas zusammen vorkommt.

Das Sauerstoffverhältniss stimmt mit dem des Labradore (6 : 3 : 1) mehr überein als mit dem des Oligoklases (9 : 3 : 1), und daraus kann man schliessen, dass dieses Mineral ein Labrador wäre.

Das Verhältniss des Ca (Mg) : K_2 (Na_2) = 1.8 : 1 (2 : 1). Specifisch für diesen Feldspath ist der hohe Kaligehalt, der bei anderen Labradoren nicht vorkommt $\text{K}_2 : \text{Na}_2 = 1 : 1$. Die Alkalien wurden direkt bestimmt.

394. J. V. Janovsky: Analyse eines Minerals von Orawicza.

(Eingegangen am 15. December.)

Das hier zu beschreibende Mineral, welches von Hrn. Oberberg-rath Ritter v. Cephosovich als Gehlenit bestimmt wurde, ist grüncörnig. Die genauere mineralogische Untersuchung ergab, dass diese grünen Körner Vesuvian eingeschlossen enthalten; an der Oberfläche ist der Gehlenit mit einer röthlich braunen Kruste überzogen, die weich ist und sich gut vom übrigen Minerale trennen lässt. — Das Material, welches mir Hr. v. Cephosovich schon separirt u. z.

ganz frisch zur Verfügung stellte, wurde der genauen qualitativen und quantitativen Analyse unterworfen; ich kam dabei zu folgenden Resultaten:

1) Die grünen olivinähnlichen Körper sind hart, haben einen weissen Strich --- mit Salzsäure behandelt, zerlegt sich die fein gepulverte Substanz gut, gelatinirt. Vor dem Löthrohre sind sie feuerbeständig, ein oberflächliches Schmelzen konnte ich nicht wahrnehmen.

Das spezifische Gewicht bestimmte ich zu 2.997.

Die Analyse ergab Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxydul (Eisenoxyd), Kalk, Magnesia, eine Spur Mangan; Alkalien konnten nicht in merklichen Mengen nachgewiesen werden, ebenso keine deutliche Menge Wasser.

Es enthält:

	a	b	
Kieselsäure	32.39	32.55	(nach einmaligem Aufschluss bis 33.43)
Thonerde	18.58		
Eisenoxyd	1.25		
Eisenoxydul	3.61	3.70	(in zugeschmolzenen Röhren mit Schwefelsäure 3.42—3.56) ¹⁾
Kalk	37.65	—	
Magnesia	6.69	6.52	
Glühverlust	0.51		
	100.63		

Die Analyse deutet jedenfalls auf Gehlenit, wenn auch der Kieselsäuregehalt ein etwas höherer ist, denn schliesslich kann das Material nicht als ganz rein betrachtet werden, da der Vesuvian nicht ganz zu entfernen ist — auch zeigt es keine ausgeprägten Formen. Der Eisenoxydulgehalt ist differirend von den anderen Gehleniten, auch die Menge der Magnesia ist höher. (Der eingesprengte Vesuvian zeigt auch einen hohen Magnesiagehalt.) Berechnet man die Sauerstoffquantitäten, so ergibt sich:

Sauerstoff im G. v. Orawicza.	G. v. Fassathal (Analyse Rammelsberg's).		
Kieselsäure	17.27	15.47	
Thonerde 8.635}	9.01	10.28}	11.24
Eisenoxyd 0.375}		0.96}	
Eisenoxydul 0.803}	14.24	0.42}	12.73
Kalk 10.757}		10.77}	
Magnesia 2.676}		1.54}	

was freilich von dem Sauerstoffverhältnisse des Gehlenits vom Fassathal abweicht. Diese Differenz ist hauptsächlich begründet in der Menge des Eisenoxyduls. Es könnte nun die Frage aufgeworfen

¹⁾ Die Zahlen 3.61 und 3.70 erhielt ich beim Aufschl. mit NH_4F im CO_2 -Strome. Siehe Hft. 16 d. J.

werden, ob nicht alles Eisen ursprünglich als Oxydul vorhanden gewesen wäre — jedoch muss vorläufig die Frage offen bleiben, da man bis jetzt nur wenige Analysen von Gehlenit u. z. alle von demselben Fundorte kennt, unter welchen aber nur die von Rammelsberg die Trennung der Eisenoxydationsstufen berücksichtigt hat. Das Material, das ich hatte, war frisch und die zur Analyse bestimmten Körner aus dem Inneren entnommen, so dass von dem näher noch zu beschreibenden Mineral mit der Loupe Nichts darin nachgewiesen werden konnte. Die Möglichkeit ist aber nicht ausgeschlossen, dass sehr fein eingesprengter Vesuvian darin gewesen wäre, was zwar auf den Eisenoxydulgehalt keinen besonderen Einfluss hätte, aber den relativ höheren Kieselsäuregehalt erklären könnte.

Berechnet man das Sauerstoffverhältniss, so ergibt sich $\text{Si} : \text{R} : \text{R} = 5.75 : 3 : 4.76$, was unbedingt durch $6 : 3 : 5$ zu ersetzen ist, wonach die Formel $\text{R}_2\text{SiO}_6 + \text{R}_2\text{Si}_2\text{O}_9$, also ein Trisilikat und ein Zweifünftelsilikat wäre. Jedoch liegen noch zu wenig Analysen vor, dass man mit Bestimmtheit einen Schluss aus ihnen ziehen dürfte.

Das Verhältniss des Sauerstoffs des $\text{Ca} : \text{Mg} : \text{Fe} = 3 : 1$ (in dem vom Fassathal noch einmal so gross $6 : 1$).

2) Die eingesprengten Vesuviankörner sind bis 3^{mm} gross, grau mit gelblichem Stich (Strich gelblich) und lassen sich leicht von dem sie umgebenden Gehlenit trennen, so dass man vollkommen reines Material (bei den grösseren Körnern) erhalten konnte.

Der Vesuvian giebt 2.12—2.34 Glühverlust.

Die qualitative Analyse ergab neben den gewöhnlichen Bestandtheilen Eisenoxydul — Fluor konnte nicht nachgewiesen werden, Mangan nur spurenweise.

Das Mineral enthält:

			Sauerstoff.
Kieselsäure	36.31	—	19.47
Thonerde	23.36	10.886	11.78
Eisenoxyd	2.99	0.897	
Eisenoxydul	0.51	0.113	9.99
Calciumoxyd	25.32	7.234	
Magnesiumoxyd	5.19	2.076	
Kaliumoxyd	3.85	0.570	
Wasser	2.12	—	1.88
	99.15		

Das Sauerstoffverhältniss ist $\text{Si} : \text{R} : \text{R} = 1.95 : 1.18 : 1$, was corrigirt zu $2 : 1 : 1$ führt; die Formel ergibt sich daraus $= \text{R}_2\text{R}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$, was durch $\text{R}_2\text{Si}_2\text{O}_{12} + 3(\text{R}_2\text{SiO}_6)$ ausgedrückt werden kann. Diese Formel entspricht der von Magnus angenommenen Granatzusammensetzung.

Aus dem Sauerstoffverhältnisse ergibt sich das Verhältniss der Radicale wie folgt:



es ist dies also die Minimalmenge der Kieselsäure und der Basen R, welche Rammelsberg in seiner neuesten Arbeit „über die Constitution der Vesuviane“ angenommen hat. Diese Zahlen führen dann zu dem allgemeinen Ausdruck für den Vesuvian von Orawicza $H. R_6 R_2 Si_6$ (wobei das Wasser in Rechnung gebracht ist), was von dem Rammelsberg'schen Ausdruck $H. R_2 R_2 Si_7$ für die Vesuviane im Allgemeinen um $(R_2) Si$ abweicht. Wie leicht einzusehen, ist es nicht möglich, eine ganz bestimmte Formel für Vesuviane aufzustellen, und man ist gezwungen, Ausnahmen anzunehmen, da man sonst manche markante Vesuviane als nicht hergehörig betrachten müsste. Rammelsberg hat auch wahrscheinlich darum die Grenzweite für $R : Si$ und $R : R$ als maassgebend aufgestellt, welche sich aus den praktischen Analysen ergeben.

Das Verhältniss $H. K : R = 1 : 3.9$; jedoch ist der Wassergehalt zu variabel, als dass man auf Grund der Glühverlustbestimmungen, die bei so geringen Mengen nicht genau durchgeführt werden können, ihn als in die Formel gehörig ansehen dürfte; es hat wohl nur für bestimmte Vesuviane einen Werth — so differirt ja der Wassergehalt, wie Rammelsberg nachgewiesen hat, im V. von Wilni bedeutend um 2 pCt.

Die Bestimmung des Eisenoxyduls ist beim V. mit grossen Schwierigkeiten verbunden, da er sich mit Säuren schwer zersetzt. Zuerst erhielt ich differirende Resultate und erst bei Anwendung grösserer Mengen Substanz gelang es mir, übereinstimmendere zu erzielen. Es ist anzurathen, stets bei geringem Eisenoxydulgehalt die Röhren zuerst mit CO_2 zu füllen, da schon durch den Sauerstoff der Luft die Oxydation merklich ist.

Im Allgemeinen ist die Bestimmung der in geringen Mengen enthaltenen Bestandtheile mehr oder weniger unsicher; der Grund ist einerseits darin zu suchen, dass die Methoden unvermeidliche Fehlerquellen in sich schliessen, andererseits geht es aus der Schwierigkeit hervor, sich reines Material zu verschaffen, die manchmal sehr gross ist. So lange der Mineralchemiker nicht das Mikroskop in seiner Anwendung auf mineralogische Untersuchungen berücksichtigte, richtete er sich nur nach den chemischen Formeln, die aus einer Gesamtanalyse gezogen waren, und classificirte danach die Mineralien. Diese Sicherheit ist theilweise verschwunden, indem man sah, dass selbst augenscheinlich reine homogene Krystalle fremde Körper eingesprengt enthalten — so z. B. kommt in vielen Mineralien Magnet-eisenstein, Fluorit, Phosphorit vor in mikroskopischen Krystallen, und es kommt oft, bei Nichtberücksichtigung des Dünnschliffes, ein Eisen-

oxydul- oder Phosphorsäuregehalt auf Kosten des Minerals, das an und für sich oxydulfrei ist, in Rechnung. Unter Berücksichtigung des oben Erwähnten kann die chemische Formel nur als ein allgemeiner Typus für bestimmte Gruppen angesehen werden, und eine Differenz innerhalb gewisser Grenzwerte (wie eben die schönen Untersuchungen Rammelsberg's über Vesuviane deutlich zeigen) gestattet nicht die Annahme einer neuen Species. Diese Grenzwerte ergeben sich aber nur aus einer genügenden Reihe von Analysen.

Schliesslich erwähne ich noch, dass für diesen Vesuvian der Magnesiagehalt schwankend ist, und es ist möglich, dass er im Zusammenhange mit dem hohen Magnesiagehalte des beschriebenen Gehlenits steht.

3) An der Oberfläche des Gehlenits befindet sich eine Kruste, welche aus einer amorphen, granatfarbigen, weichen Masse besteht — vor dem Löthrohr reagirt diese Substanz auf Kieselsäure und Eisen — im Kölbchen entwickelt sie sehr viel Wasser.

Dieses Mineral ist oxydulfrei, enthält als Hauptmasse Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd und Wasser — ausserdem geringe Mengen Kalk und Magnesia als kohlensaure Salze, sowie eine Spur Mangan.

Die quantitative Bestimmung ergab:

			Sauerstoff.		
	a	b	a	b	
Kieselsäure	27.98	28.17	14.92	15.02	
Thonerde	30.23	—	14.09	16.64	
Eisenoxyd	8.51	8.33	2.55		
Wasser	29.36	29.51	—	26.09	26.23
Kohlensaurer Kalk	3.76	0.55			
Kohlensaure Magnesia	0.55				
	100.38				

Der kohlensaure Kalk und die Magnesia liessen sich, behufs der Nachweisung, mit Essigsäure in Lösung bringen. Salzsäure zerlegt das Mineral vollkommen. Das Wasser bestimmte ich durch directe Wägung — Glühverlust beträgt 31.40—31.43, bei 150° C. entweicht fast sämtliches Wasser (29.03). Eliminirt man den an Kohlensäure gebundenen Kalk (Magnesia), so ergibt sich das Verhältnisse des Sauerstoffs $\text{Si} : \text{R} : \text{H}_2 = 0.903 : 1 : 1.56$, was zu 6 : 6 : 10 corrigirt, die einfache Formel eines Singulosilikates $\text{R}_2 \text{Si}_2 \text{O}_{12} + 10 \text{aq}$ geben würde. Das $\text{Fe} : \text{Al}$ nahezu 1 : 6; es ist also ein Thonerdesilikat, in welchem $\frac{1}{2}$ Aluminium durch Eisen ersetzt ist = $\frac{1}{2} \text{Al} \left\{ \begin{array}{l} \text{Si}_2 \text{O}_{12} \\ \text{Fe} \end{array} \right. + 10 \text{aq}$.

Prag, den 13. Dezember 1873

Correspondenzen.

395. A. Kuhlberg, aus St. Petersburg vom 4./16. October und vom 1./13. November 1873.

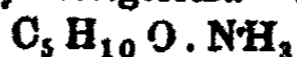
Hr. N. Tawildarow hat bereits in der März-Sitzung der russischen chem. Gesellschaft folgende Thatsachen seiner Untersuchung über die Bromsubstitutionsprodukte des Aethens (C^2H^4) mitgetheilt. Bei Einwirkung von Brom auf Bromäthyl bilden sich gleichzeitig gebromtes Bromäthyl (Siedep. 114°), Bromäthylen (Siedep. 131°) und zweifachgebromtes Bromäthyl (Siedep. 187°). Die ersteren beiden Verbindungen können nur durch eine alkoholische KHS-Lösung von einander vollständig getrennt werden, da das gebromte Bromäthyl unverändert bleibt, während das Bromäthylen die Verbindung $C^2H^2S^2$ (das Mercaptan des Glycols) giebt. Behandelt man das so gereinigte Bromobromäthyl ($CH^3 \cdot CHBr_2$) mit wässrigem oder alkoholischem Ammoniak, so bildet sich Collidin, das bei 181° siedet. Diese Thatsache wurde schon von Krämer (diese Ber. III, 263) hinsichtlich des Chloraethylidens beobachtet. $CH^3 : CHBr^2$ und $C^2H^3KO^2$ in alkoholischer Lösung geben Aldehyd und Acetal; aber Glycoläther, der sich nach Caventou bilden soll, konnte nicht nachgewiesen werden. Mit Wasser und Bleioxyd erhitzt, giebt das gebromte Bromäthyl nur Aldehyd.

Am 1. November berichtet Hr. N. Tawildarow über die Fortsetzung seiner Versuche. Das zweifachgebromte Bromäthyl $CH_2Br \cdot CHBr_2$ wurde ferner erhalten durch Behandeln des Bromäthylens mit Brom, was zu Gunsten der für dasselbe angenommenen Formel spricht. Wird Natriumäthylat mit demselben in Reaction gesetzt, so bilden sich zwei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung $C^2H^2Br^2$; die eine derselben siedet bei 91° , die andere bei 161° . Die Structur dieser isomeren Körper lässt sich vor der Hand nicht bestimmen. In den von der Einwirkung von Brom auf Bromäthylen herrührenden höher siedenden Antheilen fand Hr. Tawildarow $C^2H^2Br^4$, das bei 209° unter Zersetzung siedet und bei -20° noch nicht erstarrt. Eine Verbindung von derselben Zusammensetzung wurde schon früher beim Durchleiten von Acetylen durch Brom erhalten; aber dieselbe bildet Krystalle, die bei 185° schmelzen.

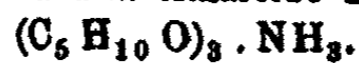
Hr. A. Scherbatschew hat eine grössere Abhandlung eingesandt, in welcher die Beziehungen zwischen der Löslichkeit der Salze und ihrem Krystallwasser Gegenstand der Untersuchung bilden. Nach einer historischen Uebersicht der von verschiedenen Chemikern bisher publicirten Arbeiten, wendet sich der Verfasser zu der Frage, was übersättigte Lösungen sind, und wählt als Untersuchungsobject das Natriumsulfat. Um die Temperatur zu bestimmen, bei welcher sich

übersättigte Lösungen dieser Salze bilden, arbeitete Verfasser auf folgende Weise: Glasröhren, die mit bei 25—30° gesättigten Lösungen von Na_2SO_4 gefüllt sind, werden zugeschmolzen und im Wasserbade bis zu bestimmten Temperaturen erhitzt. Alle Röhren, die nur bis zu 32.5° erhitzt waren, gaben nach dem Erkalten Krystalle, dagegen die höher als 35° erhitzten enthielten übersättigte Lösungen. Also liegt die Temperatur der Bildung übersättigter Lösungen dieses Salzes bei 32.5°—35°. Die grösste Löslichkeit desselben fällt auch mit dieser Temperatur zusammen, sie liegt bei 33.5°. Bei stärkerer Abkühlung einer Lösung von Na_2SO_4 krystallisiert dieses Salz bekanntlich mit sieben Molek. Wasser. Verfasser bereitete sich ferner eine bei 30° gesättigte Lösung, theilte sie in zwei Hälften und erhitzte die eine Hälfte bei 32°, die andere aber bei 35°. Werden nun diese beiden Lösungen unter einer Glasglocke über H_2SO_4 gestellt, so giebt die bis 32° erhitzte Lösung Krystalle mit $10\text{H}_2\text{O}$, dagegen die bis 35° erwärmte solche mit $7\text{H}_2\text{O}$. Verfasser nimmt an, dass während des Erhitzens der Lösung auf 35° die chem. Verbindung $3\text{H}_2\text{O}$ verliere. Einen anderen Beweis für seine Ansicht liefert Verfasser, indem er zwei zweischenkliche Glasröhren zur Hälfte mit einer bei 11° gesättigten Glaubersalzlösung füllte, während er in die andere Hälfte der Röhre dasselbe Salz, jedoch vollständig von Wasser befreit, brachte. Beide Röhren wurden dann zugeschmolzen, die eine bis auf 32°, die andere bis auf 35° erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhren bis auf 20° mischte er das wasserfreie Salz mit den Lösungen und fand, dass das auf 32° erhitzte Rohr Krystalle mit 10 Mol. H_2O , das andere aber mit $7\text{H}_2\text{O}$ gab. Aus diesen Versuchen schliesst Verfasser, dass die sogenannten übersättigten Lösungen der Salze nur Lösungen eines anderen Hydrates derselben sind.

Hr. N. Ljubavin hat die Untersuchung der Einwirkung von Ammoniak auf Valeraldehyd fortgesetzt. Valeral-Ammoniak



bildet sich sofort aus reinem Valeraldehyd und Ammoniak in wässriger oder alkoholischer Lösung. Aus unreinem Material entsteht diese Verbindung erst nach längerer Zeit. Nach Streck er haben die Krystalle die Zusammensetzung $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{ONH}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ und verlieren das Wasser beim Schmelzen. Zur vollständigen Entwässerung des Valeral-Ammoniaks digerirte Verfasser die geschmolzene Verbindung mit Aetzkalistücken, wodurch die Verbindung nicht zersetzt wird. Dieses Produkt wurde der Destillation unterworfen. Unter 100° scheidet sich viel Ammoniak ab, und das Thermometer steigt rasch auf 250°. Das Destillationsprodukt besteht aus einem Gemische von unverändertem Valeral-Ammoniak und dem Alkaloide Erdmanns



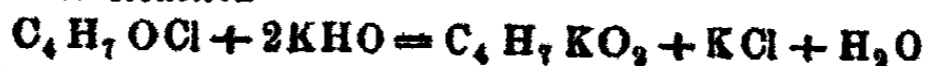
Bei dem Destilliren des Valeral-Ammoniaks mit Wasserdämpfen bei

100° erhält man ausser den oben genannten Produkten noch Valeral. Säuren zersetzen das Valeral-Ammoniak in das entsprechende Ammoniumsalz und Valeral. Beim Erhitzen des Valeral-Ammoniaks mit 30 pCt. Kalilauge geht dieselbe Reaction vor sich, wie beim Destilliren der wasserfreien Verbindung; es bildet sich das Erdmann'sche Alkaloid. 95 pCt. Alkohol zerlegt das $C_5H_{10}O.NH_3$. Trioxamyliden (Alkaloid Erdmann's) $(C_5H_{10}O)_3.NH_3$ erhielt Hr. Ljubavin, wie schon oben angeführt wurde, beim Destilliren der wasserfreien Verbindung, ferner beim Kochen des Valeral-Ammoniaks mit Aetzkali und beim Stehenlassen der alkoholischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Das salzsaure Salz dieses Alkaloides erhält man in Form weisser Flocken und schmilzt dasselbe bei 112–115°. Die Analyse ergab, dass es ein Gemisch der Salze $C_{15}H_{33}NO_3.HCl$ und $C_{15}H_{31}NO_3.HCl$ enthält. Dieses Gemisch konnte nicht getrennt werden.

Hr. Satschenow hat Untersuchungen über die Absorption der Kohlensäure durch Salzlösungen angestellt. Es handelt sich um die drei Sulfate: Alaun ($24H_2O$), $MgSO_4(7H_2O)$ und $ZnSO_4(7H_2O)$. Hr. Satschenow leitet aus seinen Versuchen folgendes einfache Gesetz ab: Die Lösungen dieser Salze sind in absorptometrischer Hinsicht äquivalent, wenn sie gleiche Procente Krystallisationswasser enthalten. Dieses Gesetz wurde durch Versuche an Lösungen verschiedener Concentration bestätigt, ferner an Lösungen, die gleiche Procente dieser Salze enthielten und zwar 10 pCt. Auf Grundlage des angeführten Gesetzes musste man erwarten, dass bei Lösungen von gleichem Gehalte an Salzen, die Magnesiumsalzlösung am meisten die Absorption der CO_2 beschränken würde, dann das Zinksulfat und schliesslich der Alaun. Ein zweites Gesetz leitet Verfasser ab und formulirt es in folgender Weise: Bei Salzen von gleicher Structur und gleichem Krystallwassergehalt sind die chemischen Aequivalente zu gleicher Zeit die absorptometrischen.

Hr. B. Louginin macht Mittheilungen über die Wärmemenge, die frei wird bei der Zersetzung der Chloranhydride einiger fetter Säuren mit Wasser und Kalilösung. Vor einigen Jahren hatte Hr. Louginin die Untersuchung in Gemeinschaft mit Berthelot unternommen; und wurde besonders das Chloranhydrid der Essigsäure in dieser Richtung dem Versuche unterworfen. Die heutige Mittheilung umfasst die Gährungsbuttersäure und die Valeriansäure. Die Chloranhydride dieser Säuren wurden durch Zusammenbringen von 3 Mol. Säure mit 1 PCl_5 dargestellt und die Reinheit der Verbindungen durch Analyse der sorgfältig gereinigten Chloranhydride nachgewiesen. Die Zersetzung des Chlorbutyryls geht sehr langsam vor sich und verlangt etwa 15 Min. Dieser Versuch ergab 21887.25 Cal. Zur Controlle der so oben angeführten Zahl wurde dasselbe Chloranhydrid mit 3 pCt.

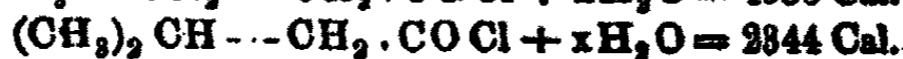
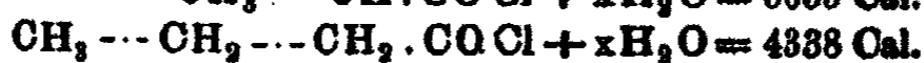
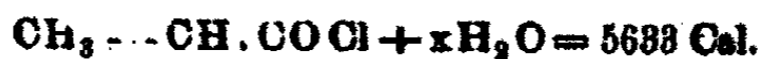
Aetzkalklösung zersetzt und dabei als Mittelzahl 50307.4 Cal. gefunden, was der Reaction



entspricht. Um aus diesem Fall die bei der Zersetzung des Chloranhydrides mit Wasser gebildete Wärmemenge zu finden, müssen folg. Werthe abgezogen werden. Die Wärmemenge, die bei der Bildung des butters. Kalis entsteht, die früher von den HH. Louginin und Berthelot zu 14950 Cal. gefunden wurde. Da eine 3prozentige Aetzkalklösung verwandt wurde, welche der spec. W. 0,954 entspricht, so muss die Zahl 14950 um 5 pCt. vermindert werden, was also für die Wärmemenge bei der Bildung des buttersauren Kalis 14200 Cal. giebt. Ferner ist die Wärmemenge in Abzug zu bringen, die sich bei der Bildung von KCl entwickelt. Sie beträgt nach Thomsen's Bestimmungen 13750 Cal. Man hat also $50367 - (14200 + 13750) = 22407$ Cal., während bei der directen Zersetzung durch Wasser 21887 Cal. gefunden wurden. Diese Zersetzung entspricht der Gleichung $C_4H_7OCl + xH_2O = C_4H_7O_2 + HCl + xH_2O$. Dabei lösen sich die gebildete Salzsäure und Buttersäure in Wasser. Ersterer giebt nach Thomsen 17314 Cal.; für die Buttersäure fanden die HH. Louginin und Berthelot ungefähr 500 Cal. Zieht man diese beiden Zahlen von 22,152 (die Mittelzahl aus beiden Bestimmungen) ab, so erhält man 4338 Cal. für diejenige Wärmemenge, die eigentlich in Folge der Zersetzung des Chlorbutyryls durch Wasser frei wird. Ebenso wurden für die Zersetzung des Chlorvaleryls durch Wasser 2344 Cal. gefunden:



Dieses Chloranhydrid wurde aus der gewöhnl. Valeriansäure (Dimethyllessigsäure) bereitet. Für das aus der durch Oxydation des Amylalkohols erhaltenen Valeriansäure dargestellte. Chloranhydrid fand Hr. Louginin bei der Zersetzung mit Wasser 2773 Cal. Schliesslich werden folgende Resultate zusammengestellt:



Aus dieser Zusammenstellung ist ersichtlich, dass bei der Zersetzung der Chloranhydride der Essigsäurereihe durch Wasser bei den höheren Gliedern die gebildete Wärmemenge beständig abnimmt.

Petersburg, den 20. November 1873.

396. W. Blomstrand, aus Lund im November 1873.

Während der leider gar zu langen Zeit, die seit meiner letzten Correspondenz verflossen ist, sind hauptsächlich folgende Abhandlungen chemischen Inhalts, theils in der Form academischer Dissertationen, theils in wissenschaftlichen Zeitschriften, publicirt worden.

Ueber den bekannten Fund Nordenskiöld's (die grossen Grönländischen Eisenmassen) wurde früher in dieser Ber. Mittheilung gemacht. Das zu gleicher Zeit erwähnte, bei der Expedition zur Abholung der grossen Blöcke entdeckte Vorkommen von gediegenem Eisen im Basaltgange bei Ovifak hat E. G. R. Nauckhoff, Theilnehmer als Geognost an dieser Expedition, zum besonderen Gegenstande einer chemischen Untersuchung gemacht (Oefvers. af Vet. Aka. Handl. 1872). Die Hauptmasse des Gebirges ist eine lose Basaltwacke. Der Gang, der zu 8—10 Fuss Breite auftritt, besteht aus dichtem Basalt, abgerechnet das Vorkommen von Troilit und einem Hisingerit-ähnlichen Minerale, von dem gewöhnlichen Säulenbasalte nicht zu unterscheiden. Neben gediegenem Eisen, in ellipsoidischen Klumpen bis zu 150 Pfd. Schwere, plattgedrückten Scheiben oder feinen Flittern, finden sich darin scharf abgesonderte Einschlüsse, gewöhnlich in abgerundeten Massen, einer mit zahlreichen Eisenflittern durchsetzten grünlichen Gebirgsart, von einer deutlichen krystallinischen ebenfalls grünlichen umhüllt, ferner, obgleich viel seltener, ähnliche Einschlüsse grauer und lichtgrauer Farbe, endlich als Spaltenausfüllungen dunkelfarbige Breccien mit Grundmasse aus verwittertem Eisen, kleine Basaltstücke einschliessend. Die fremdartigen Gebirgsarten gehören der Zusammensetzung nach zur Gruppe des Eukrits, der sich durch geringeren Kieselsäuregehalt vom Basalte unterscheidet. In allen findet sich Kohlenstoff, in einer grauen Artveränderung bis zu 6.90 pCt. Wie beim Eisen selbst, fehlt es also nicht an Uebereinstimmung mit den Vorkommnissen entschieden meteorischen Ursprungs. In Bezug auf die interessante Frage über das Entstehen dieser merkwürdigen Gebilde möchten doch, bemerkt der Verf., bevor Sprengarbeiten im Gange gemacht sind, die endgültigen Beweise kaum zu finden sein. Von sämtlichen Gemengtheilen sind genaue Analysen ausgeführt.

In gewissem Zusammenhang hiermit mag eine chemisch-mineralogische Untersuchung von P. W. Oeberg über den Eukrit der Rådmonsinsel in Upland erwähnt werden. Sowohl die verschiedenen Gemengtheile dieser im östlichen Theile der genannten Provinz stark entwickelten Gebirgsart (Anorthit, Hornblende, Hypersthen mit Serpentin und Magneteisen), wie auch 9 besondere Varietäten der Gebirgsart selbst sind analytisch bestimmt. Die Zusammensetzung stimmt zum Theil sehr annähernd mit derjenigen der von Streng

und Fuchs analysirten anorthitführenden Gebirgsarten (Serpentin- und Schillerfels) von Neurode und Schriesheim. Bemerkenswerth ist die häufige Beimischung von Graphit, und zwar besonders mit dem ganz unkrystallinischen Magneteisen, bei dessen Analyse auch ein Gehalt von Kohlenstoff (0.36 pCt., wie es scheint, zum Theil an Wasserstoff gebunden) aufgefunden wurde.

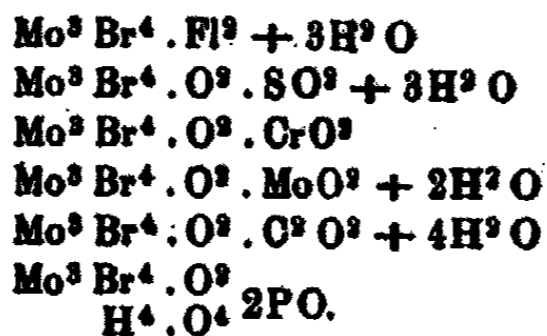
Analysen von schwedischen Dolomiten und magnesiahaltigen Kalksteinen von verschiedenen Localitäten sind von C. M. Feilitzen ausgeführt worden (Acad. Diss.).

Ebenfalls in einer acad. Abhandlung theilt C. G. de Laval Versuche mit, die er über Wolfram und dessen Chlorverbindungen angestellt hat. Die Ergebnisse der früher von ihrem Berichterstatter ausgeführten Untersuchung über denselben Gegenstand, wodurch ich die einander sehr widersprechenden älteren Angaben zu entwirren suchte, werden bestätigt, und dieselben Verbindungen: WCl^3 , W^2Cl^3 , WCl^2O und $WClO^2$, oder nach jetziger Schreibweise: WCl^6 , WCl^5 oder W^2Cl^{10} , WCl^4O und WCl^2O^2 , dargestellt und analysirt.

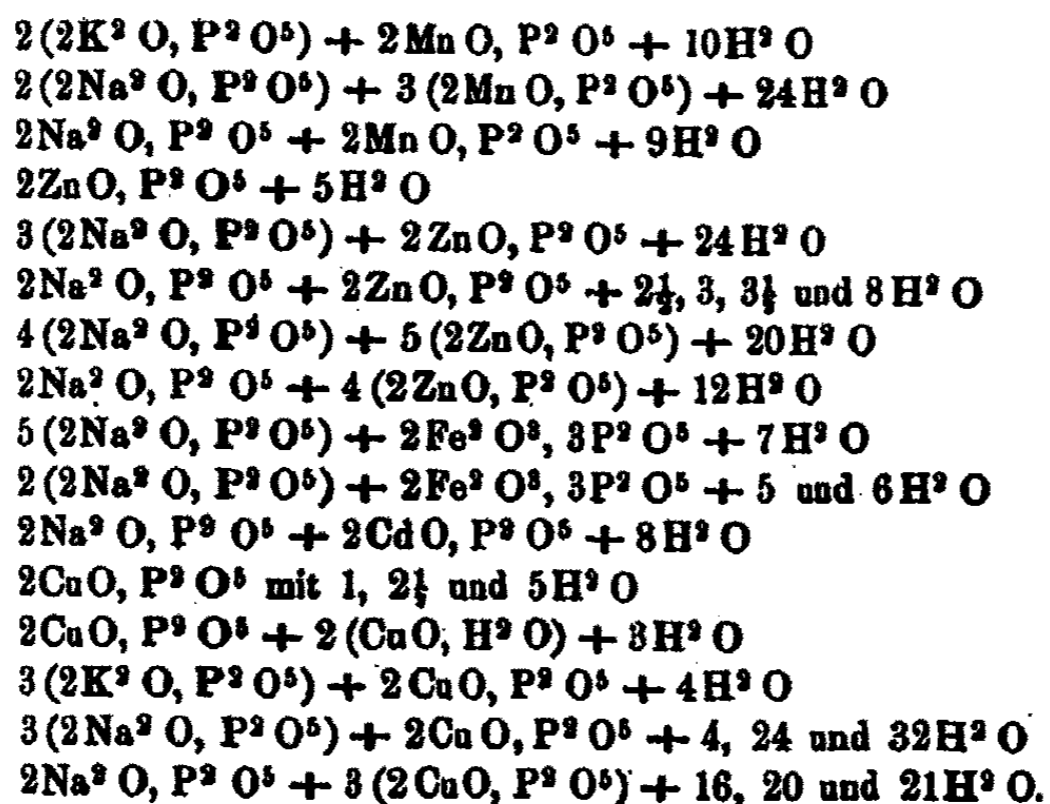
In „Beiträgen zur Kenntniss des Molybdäns“ (Acad. Abb.) berichtet A. Atterberg vorzüglich über mit dem Molybdänbromür angestellte Versuche. Bei der vor längerer Zeit ebenfalls von ihrem Correspondenten angestellten Untersuchung über die Haloidverbindungen des Molybdäns erwies sich zunächst, dass die durch Zersetzung des Chlorids erhaltene niedere Verbindung nicht, wie man früher annahm, das wahre Chlorür $MoCl^2$, sondern ein Sesquichlorür Mo^2Cl^6 ausmachte. Das später aufgefundene wirkliche Chlorür ergab sich als ein lichtgelber, feuerfester Körper, den ich wegen seinen ganz sonderbaren Eigenschaften veranlasst wurde, als das Chlorid eines chlorhaltigen Radicales oder als Chloromolybdänchlorid $Mo^2Cl^4 \cdot Cl^2$ aufzufassen, ebenso wie das viel leichter zu erhaltende Bromür $Mo^2Br^4 \cdot Br^2$ statt $MoBr^2$. Aus der ursprünglichen Verbindung liessen sich nämlich das Oxydhydrat und entsprechende Verbindungen mit anderen Salzbildern, sowie von dem chlorhaltigen Körper hübsch krystallisirende Doppelsalze mit Alkalien, z. B. $Mo^2Cl^4 \cdot Br^2 + 2KBr$, darstellen. Durch die von Atterberg beschriebenen neuen Derivate des Bromüres tritt die Berechtigung dieser Auffassung in noch schärferem Lichte hervor, und schwierig möchten sich sonst in der anorganischen Chemie Atomcomplexe auffinden lassen, welche so vollständig, wie die hier in Rede stehenden, die Verbindungsverhältnisse der complicirteren Kohlenstoffradicale nachahmen.

Das Bromür (wie auch das Chlorür) lässt sich ohne Zersetzung des Radicales in Alkali auflösen. Um daraus das Oxydhydrat $Mo^2Br^4 \cdot (OH)^2$ rein zu erhalten, benutzte ich zur Fällung Kohlen-

säure oder Essigsäure. Die Produkte bei Anwendung stärkerer Sauerstoffsäuren (Haloidsäuren geben beim Bromür die einfachen Haloidsalze, beim Chlorür lösliche Doppelsalze) wurden nicht weiter untersucht. Es hat sich nun gezeigt, dass dabei vollkommen normale Sauerstoffsalze als gelbe, schwerlösliche Fällungen gleichwie das Oxyd entstehen können. Es sind also, neben dem Hydrate $\text{Mo}^3 \text{B}^4 \cdot (\text{OH})^2$, wasserfrei und mit $8\text{H}^2 \text{O}$, folgende Salze des Bromomolybdäns dargestellt und analysirt:



In einer acad. Abhandlung über pyrophosphorsaure Salze liefert C. N. Pabl erhebliche Beiträge zur Kenntniss dieser Modification der Phosphorsäure, wodurch die geringe Zahl der bisher genau bekannten Doppelsalze der Säure bedeutend vermehrt wird. Die gewöhnliche Darstellungsweise, wenn auch in verschiedener Weise variirt wurde, war das Auflösen des schweren Metallsalzes in einer Lösung des Alkalisalzes. Es werden für jetzt folgende Verbindungen, wie die Zusammenstellung zeigt, sehr wechselnder Zusammensetzung, beschrieben:



Die zum Theil sehr abweichenden Reactionen der löslichen Salze (z. B. das Nichtgefälltwerden der Zinksalze durch Alkali-carbonat,

der Eisenoxydsalze durch Blutlaugensalz) werden sehr vollständig angegeben.

Von A. W. Cronander (Acad. Diss.) werden Versuche mitgeteilt über das Phosphorsuperchlorid in Bezug auf die Verbindungsfähigkeit desselben mit anderen Chloriden und zwar besonders mit denjenigen des Arsens, Wolframs, Molybdäns, Urans, Chroms und Eisens. Die Angaben Weber's über die Antimonverbindung $\text{Sb Cl}^3 + \text{P Cl}^5$ werden bestätigt. Die Versuche zur Darstellung der entsprechenden Arsenverbindung liessen es wenigstens ausser Zweifel, dass As Cl^3 , was sonst nicht geschieht, bei Gegenwart von P Cl^5 Chlor aufnimmt und theilweise in Superchlorid übergeht. Die entstehende Verbindung ist jedenfalls äusserst unbeständig, kaum weniger diejenige des Superchlorürs, dessen Analyse annähernd zu der Formel $\text{As Cl}^3 + \text{P Cl}^5$ führte. Wolframsuperchlorid, mit P Cl^5 erhitzt, giebt unter Verlust von Chlor eine grünlich schwarze Masse, der Formel $2\text{W Cl}^2 + \text{P Cl}^5$ einigermassen entsprechend; Molybdänbioxychlorid $\text{Mo O}^2 \text{Cl}$ giebt ebenfalls eine ähnliche Chlorverbindung $\text{Mo Cl}^2 + \text{P Cl}^5$ oder bei stärkerer Hitze: $2\text{Mo Cl}^2 + \text{P Cl}^5$. Wird Uranoxyd mit P Cl^5 (im geschlossenen Rohre) stark erhitzt, so entsteht ebenfalls, als rein gelbe Masse, ein Reductionsprodukt, das in 3 Anal. der Formel $\text{U}^4 \text{P Cl}^{10}$ ($\text{U}^4 \text{Cl}^5 + \text{P Cl}^5$?) entsprach. Wasser giebt eine grüne Fällung von Oxydulphosphat. Aus Chromoxysuperchlorid und P Cl^5 wurde eine blauviolette Chlorverbindung, etwa $\text{Cr}^2 \text{Cl}^3 + \text{P Cl}^5$, erhalten. Die gut charakterisirte, von Weber dargestellte Eisenchloridverbindung, $\text{Fe}^2 \text{Cl}^3 + \text{P Cl}^5$ bildet sich dagegen, neben P Cl^5 , auch bei Anwendung von Eisenschlorür. Mit den Chloriden der Alkalimetalle liess sich P Cl^5 nicht vereinigen.

Nach Atomen geschrieben sind also untersucht worden: $\text{Sb Cl}^3 + \text{P Cl}^5$; $\text{As Cl}^3 + \text{P Cl}^5$; $\text{As Cl}^5 + \text{P Cl}^5$; $\text{W Cl}^4 + \text{P Cl}^5$; $\text{Mo Cl}^4 + 2 \text{P Cl}^5$; $\text{Mo Cl}^4 + \text{P Cl}^5$; $\text{U}^3 \text{P Cl}^{10}$; $\text{Cr}^2 \text{Cl}^6 + 2 \text{P Cl}^5$ und $\text{Fe}^2 \text{Cl}^6 + 2 \text{P Cl}^5$.

Es begegnen uns ferner unter der Dissertationsliteratur „Beiträge zur Kenntniss der selensauren Alaunarten und über die quantitative Bestimmung der Selensäure“ von O. Petersson. Untersucht sind die Aluminiumalaune von K, Na, Am und die Chromalaune von K und Am. Die Kalium- und Ammoniumsalze krystallisiren sehr leicht, der Natriumaluminiumalaun wegen seiner Leichtlöslichkeit schwieriger; Natriumchromalaun konnte nicht erhalten werden, und die Versuche, Eisenalaune darzustellen blieben sämmtlich ohne Erfolg. Bei Darstellung des Selens aus Schwefelsäurechlamm zeigte sich die von Böttger angegebene Methode (durch Ausziehen mit Natriumsulfit) hier wenigstens ganz unbrauchbar. Statt selenschwefliger Säure entstand nur Schwefelsäure in Lösung und Selenblei im Unge-lösten, die Methode mit Cyankalium wurde dagegen mit Vortheil

angewandt. In Bezug auf die Bestimmung der Selensäure leistete die von Bunsen z. B. für die Chromsäure angegebene Methode (Kochen mit HCl und Bestimmung des freigemachten Chlors durch Jodtitrirung mittelst Natriumhyposulfit) auch bei dieser Säure den besten Dienst. Die Reduction durch HCl geht nämlich viel leichter vollständig von statten, als gewöhnlich angenommen wird (s. B. Otto's Lehrb.). Ist die Salzsäure concentrirt und die Selensäureverbindung löslich, so ist schon 5—10 Min. Kochen hinreichend.

Die Untersuchung von P. Håkansson über die Toluoldisulfosäure, deren Hauptergebnisse früher in diesen Berichten mitgetheilt wurden, ist der Gegenstand einer acad. Dissertation, worin die α -Säure und deren nähere Derivate beschrieben werden.

Von S. R. Paykull (Oefvers. af Vet. Aka. Handl. 1873) werden Versuche mitgetheilt über verschiedene Verbindungen des Zirkons: nämlich das Chlorid $ZrCl_4$, das nur auf trockenem Wege darstellbare Doppelsalz $2NaCl + ZrCl_4$, das Chloridammoniak, ungefähr $ZrCl_4 + 4NH_3$, die wasserhaltigen Oxychloride $ZrOCl_2 + 8H_2O$ und $2ZrOCl_2 + 13H_2O$ (letzteres amorph, bei Eintröpfeln von einer salzsauren Lösung des Oxydes in Chlorwasserstoffsäure), das Hydrat ZrO_2, H_2O , das Sulfat $ZrO_2, 2SO_3 + 4H_2O$, das Arseniat $2(2ZrO_2, As_2O_5) + 5H_2O$ und das Orthophosphat, der Formel $5ZrO_2, 4P_2O_5 + 8H_2O$ zunächst entsprechend.

Ueber Yttrium- und Erbiumverbindungen haben P. T. Cleve und O. M. Höglund gemeinschaftlich eine sehr erschöpfende Untersuchung ausgeführt, deren Ergebnisse in einer Abhandlung (Bihang till Vet. Aka. Handl. 1873 B 1, III No. 8) jetzt vollständig vorliegen, nachdem früher Höglund in einer acad. Dissertation die von ihm untersuchten Erbiumsalze besonders beschrieben hatte.

Bekanntlich wurden früher nach Mosander in der Gadoliniterde 3 Metalle, Yttrium, Erbium und Terbium angenommen. Die verdienstvolle Arbeit von N. J. Berlin machte die Existenz nur zweier Erden sehr wahrscheinlich. Popp wollte später nur eine einzige Erde erkennen, während Delafontaine wiederum zur Annahme von drei Erden zurückkehrte und endlich Bahr und Bunsen durch ihre wichtige Arbeit zu denselben Resultaten wie Berlin gelangten.

Bei sorgfältiger Wiederholung der verschiedenen Trennungsversuche ist ausser jeden Zweifel gestellt, dass die frühere Gadoliniterde jedenfalls ein Gemenge, aber nur zweier Erden ausmache, nämlich Yttererde, deren Salze farblos sind und im Spectroskope keine Absorptionslinien geben, und Erbinerde mit Salzen rosenrother Farbe und echarfe Absorptionslinien gebend, von denjenigen der Didymalze vollkommen verschieden. Die Mosander'sche Terbinerde war ein Gemenge von Didym-, Ytter- und Erbinerde.

Zur Trennung der beiden Erden wurde hauptsächlich die schon

von Berlin benutzte Methode mittelst Erhitzen der Nitate u. s. w. in Anwendung gebracht.

Mit den sorgfältigst gereinigten Erden wurden die Atomgewichte durch Analyse der Sulfate bestimmt, nämlich Yttrium = 59.70 (Berlin erhielt genau dasselbe Zahl 59.7, Bahr und Bunsen 61.8, Delafontaine 58.26) Erbium = 113.7 (Bahr und Bunsen 112.6).

Bei der grossen Verschiedenheit der Atomgewichte lässt sich der relative Gehalt der Erden in einem Gemenge von beiden leicht berechnen. Es sei MO das Atomgewicht der gemischten Erde, X die Menge der Erbinerde, so ergibt sich für die Berechnung die Formel:

$$X = 240.19 \frac{MO - 75.7}{MO}$$

Es wurde hiernach z. B. in der Erde des Euxenites 39.55 pCt. Erbinerde gefunden.

Quantitative Trennungsmethoden fehlen gänzlich. Die Reactionen sind fast überall genau dieselben, wenn auch die Erbinsalze im Allgemeinen etwas grössere Löslichkeit zu zeigen scheinen, als die Yttersalze, z. B. 100 Th. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur lösen 9.3 Th. Yttrium-, 30 Th. Erbiumsulfat; 1 Th. Yttriumoxalat löst sich in 494.6 Th. verdünnter Salzsäure, Erbiumoxalat in 327 Th. Säure derselben Stärke. Ammoniumsuccinat fällt nur Yttriumnitrat; aber aus einem Gemische werden beide gefällt.

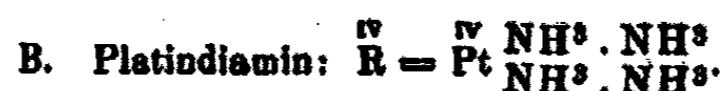
Die grosse Aehnlichkeit der beiden Erden tritt auch in der Zusammensetzung der verschiedenen Salze sehr augenfällig hervor. So nenne ich beispielsweise die Chloride mit 4, die Bromide mit $6H^2O$, die schöngefärbten Platocyanide $R. Cy^4. Pt + 7H^2O$, die Nitate mit 4, die Bromate mit 6, die Jodate mit $2H^2O$, die Perjodate $R^3 J^6 O^{22} (8RO, 3J^2 O^7) + 24H^2O$, die Sulfate $3(R. O^2. SO^2) + 8H^2O$, die Pyrophosphate $R^3 H^2. O^8. 2P^2 O^3 + 7H^2O$ u. s. w. Nur ausnahmsweise machen sich gewisse Verschiedenheiten geltend, z. B. bei den Carbonaten, wobei nur vom Yttrium das neutrale Salz und gut charakterisirte Doppelsalze mit Alkalien erhalten wurden, bei den Ferrocyankaliumsalzen $K^2 R^3. Cy^{12} 2Fe$, wovon das Erbiumsalz mehr Wasser enthielt u. s. w. Wegen der näheren Beschreibung muss ich auf die Abhandlung verweisen.

Die Platincyanürsalze von Yttrium, Erbium, Didym, Thorium und die Selenate von Cadmium und Didym sind von S. Carlson krystallographisch bestimmt worden („Krystallographische Beiträge“).

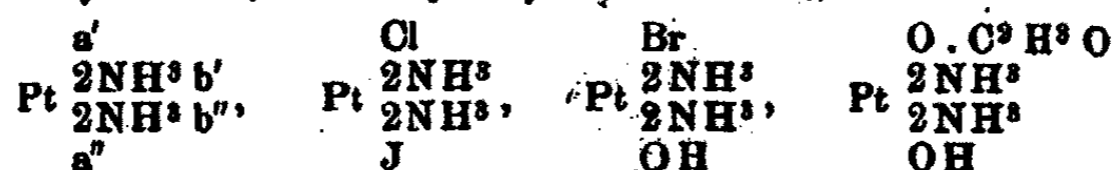
Es ist in früheren Correspondenzen verschiedene Male, und zwar öfters in Folge brieflicher Mittheilungen, von den Untersuchungen Cleve's über die Platinbasen die Rede gewesen. In einer grösseren, in englischer Sprache abgefassten Abhandlung „On the Ammoniacal Platinumbases“ (Svenska Vetenskaps Aka. Handlingar

1872, Bd. 10 No. 9) hat der Verf. die Gesamtergebnisse seiner Untersuchungen mitgeteilt und die verschiedenen Verbindungen systematisch zusammengestellt. Ein näheres Eingehen auf den interessanten Gegenstand dieser Abhandlung ist umso mehr überflüssig, weil die Arbeit jetzt in einer Sprache vorliegt, die einem jeden zugänglich ist. Ich kann aber nicht umhin, die wichtigsten Resultate zur Ergänzung des vormals Mitgetheilten und in mehr übersichtlichem Zusammenhange, als es früher möglich war, kurz darzulegen.

Anschliessend an die von mir vorgeschlagene rationelle Auffassung und darauf beruhende einfache Nomenclatur der vielfachen Metallammoniakbasen, werden sämtliche bisher bekannte Verbindungen folgender Platinradicale angeführt:



Weil die 4 Angriffspunkte (a', a'', b', b'') sehr verschieden wirken und zwar besonders die dem vieratomigen Metalle zugehörigen, rück-sichtlich der sehr leicht den doppelten Austausch zugehenden, an NH₃ gebundenen (ein Unterschied, der, beiläufig gesagt, mir von Anfang an die Berechtigung meiner Paarungsformeln besonders zu bestätigen schien [z. B. Ch. d. Jetztzeit S. 407]), so lassen sich verschiedene Reihen unterscheiden, worin, wenn man so will, zweiatomige nähere Radicale angenommen werden können, wie Chloro-, Jodochloro-, Hydroxylobromo-, Acetatohydroxylo-Platindiamine u. s. w.



C. Diplatindiamin $\overset{\text{VI}}{\text{R}} = \overset{\text{VI}}{\text{Pt}_2} (2\text{NH}_3)^4$ mit den entsprechenden, wenn auch weniger studirten, untergeordneten Reihen, wie



Die Verbindungen der vorher genannten Basen werden nur aufgezählt und formulirt, übrigens auch in Bezug auf eigene Beobachtungen auf ältere Abhandlungen hingewiesen. Für die folgenden sind die Analysen u. s. w. beigegeben:



Vor den Verbindungen erwähne ich nur die Doppelsulfite:

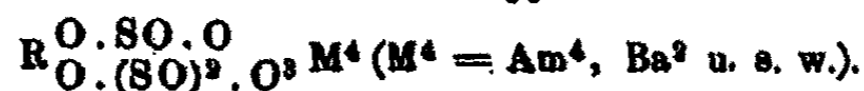




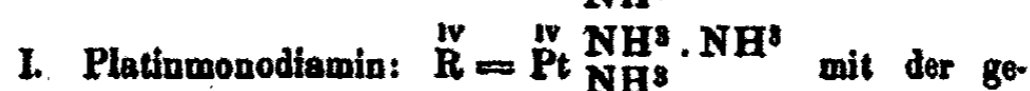
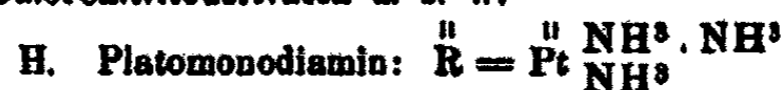
mit den Reihen Chloro-, Bromo-, Nitratchloro- u. s. w. entsprechend dem Diamine.



Die Beweise des Verf. für die in der Formel ausgesprochene Isomerie mit dem Platosamin sind früher beschrieben (Ber. 1871, S. 678). Ich erinnere nur an die Doppelsulfite:



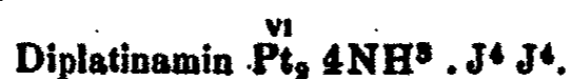
G. Platinsemidiamin: $\overset{\text{IV}}{\text{R}} = \overset{\text{IV}}{\text{Pt}} \begin{matrix} \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{matrix}$ mit Chloro-, Bromo-, Chloronitritderivaten u. s. w.



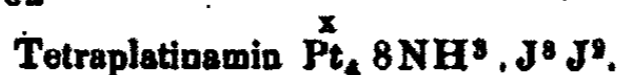
wöhnlichen Reihe von näheren zweiatomigen Radicalen.

Im Diplatindiamine haben wir das erste Beispiel eines Condensationsproduktes kennen gelernt. Ein anderes ist der eigenthümliche Körper, der aus dem Semidiaminchloride bei Behandlung mit Alkali entsteht ($\overset{\text{II}}{\text{R}} = \overset{\text{IV}}{\text{Pt}} \begin{matrix} \text{NH}_3 \cdot \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{matrix}$), und wovon schon früher (Ber. 1871, S. 677, 642) die Rede war. Die höher condensirten Basen, deren Existenz, l. c. 679, angedeutet wurde, bieten zu grosses Interesse dar, um nicht kurz erwähnt zu werden.

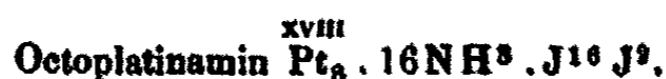
Behandelt man Platinaminjodid $\text{Pt}_2 \text{NH}_3 \cdot \text{J}^2 \text{J}^2$ mit Alkali und den dabei entstehenden gelblichen Körper mit HJ, so erhält man ein amorphes, schwarzes Jodid von



Dieses Jodid in derselben Weise behandelt giebt das ebenfalls schwarze Jodid von



Bei Wiederholung des Versuches entsteht endlich, wie es scheint, das Jodid von



Sind auch diese Verbindungen sehr unvollständig bekannt (nur die Jodide sind analysirt), so tritt doch das allgemeine Gesetz deutlich hervor. In der organischen Chemie gehören Reactionen ähnlicher Art zur Tagesordnung.

Nach dem Anführen derjenigen Platinbasen und ihrer Verbindungen, in denen ein organisches Radical Wasserstoff des Ammoniaks

vertritt, und in Zusammenhang damit der in ähnlicher Weise gepaarten Platinverbindungen, worin statt Ammoniak ein anderer zweiatomiger Complex, wie $P(C^2H^5)^2$, PCl^3 , C^2H^4 , CO u. s. w. eingeht, wird endlich eine Uebersicht geliefert sämtlicher bis jetzt dargestellter Verbindungen von den Ammoniakbasen der übrigen Metalle. Es zeigt sich hieraus, dass überhaupt am häufigsten die Diamine vorkommen, nicht selten die Triamine, aber nur ausnahmsweise, und, wie es scheint, zum höchsten die Tetramine.

Es wären mir noch einige schwedische Untersuchungen chemischen Inhalts zum Erwähnen übrig, wie diejenige von Atterberg über Beryllium, von Berglund über schweflige Salze. Ich ziehe es aber vor, um nicht den beschränkten Raum zuviel in Anspruch zu nehmen, bei einer anderen Gelegenheit auf dieselben zurück zu kommen. Ehe ich schliesse, will ich nicht unterlassen, auf eine Untersuchung der dänischen Chemiker H. Topsoe und C. Christiansen die Aufmerksamkeit zu richten, welche unter dem Titel: „Krystallographisch - Optische Untersuchungen“ in Danske Vidensk. Selsk. Skr. 5 R. Bd. IX. dieses Jahres vorkommt, und wodurch sehr wichtige Beiträge geliefert werden zur Entscheidung der von Senarmont aufgeworfenen Frage über die Bedeutung der krystallographischen Isomorphie in Bezug auf die optischen Eigenschaften oder wenigstens das zur Beantwortung derselben unumgängliche Material um ein Bedeutendes vermehrt wird. Krystalle von 80 verschiedenen Stoffen, mit besonderer Rücksicht auf die Isomorphie gewählt, wie z. B. Alkalihaloidsalze, Kieselfluorsalze, eine grosse Menge einfacher und doppelter Sulfate und Selenate u. s. w., sind mit grosser Sorgfalt und, wie es scheint, nach sehr sinnreichen und genauen Methoden optisch bestimmt. Es würde zu weit führen, wollte ich den Gang der Untersuchung und die daraus gezogenen allgemeinen Resultate auseinander zu setzen suchen. Für diejenigen, die sich besonders für diese Seite der physikalischen Chemie interessiren, möchte es hinreichend sein, das Erscheinen der Arbeit erwähnt zu haben.

Zuletzt will ich die Gelegenheit nicht unbenutzt lassen, daran zu erinnern, dass die Santonsäure, über deren Entstehung bei Einwirkung von Barythydrat auf Santonin in diesen Berichten (1873, S. 1201) von Cannisaro und Sestini Erwähnung gethan wird, schon 1863 von H. Hvoslef in Christiania und zwar in ganz derselben Weise dargestellt worden ist (Förhandlingar vid Skandinaviska Naturforskaremötet 1863, S. 304). Im Mittel von 6 gut stimmenden Analysen wurde $C = 67.56$, $H = 7.55$, $O = 24.89$ gefunden und daraus die Formel $C^{20}H^{20}O^2$ oder $C^{15}H^{20}O^4$ für die Säure hergeleitet. Die „Santoninsäure“, welche also durch directe Aufnahme von Wasser aus dem Santonin entsteht, löst sich schwierig in Wasser.

leicht in Alkohol und Aether, schmilzt bei ungefähr 171° und erstarrt krystallinisch; über den Schmelzpunkt erhitzt, giebt sie weisse Dämpfe ab und bildet nach dem Erkalten eine klare, unkrystallinische Masse; krystallisirt aus Lösung gut in glänzenden rhombischen Krystallen, für welche Winkelmessungen (von Waage) sich auch angeführt finden, nämlich:

$$\infty P : \infty P = 113^{\circ} 18'$$

$$P \infty : P \infty = 130^{\circ} 43'$$

$$P \infty : \infty P \infty = 140^{\circ} 35'$$

$$\infty P : \infty P \infty = 123^{\circ} 25'$$

$$a : b : c = 0.4588 : 1 : 0.6584.$$

Die Salze der Alkalien und Erdalkalien sind auch in Wasser löslich, während diejenigen der schweren Metalle meistens nur in kochendem Alkohol löslich sind und Lösungen geben, die beim Erkalten zu geléeartigen allmählig krystallinisch werdenden Massen erstarren. Das Silbersalz gab bei der Analyse C 48.28, H 5.28, Ag 28.9, was mit der berechneten Formel $C^{15}H^{19}O^4Ag$ der einbasischen Säure gut übereinstimmt.

Uebrigens bemerkt der Verf., dass bei der Behandlung mit Baryt in der Lösung nach Ausfällen der Santoninsäure durch HCl, und wahrscheinlich als Zersetzungsprodukte derselben, sich theils ein harpizähnlicher Körper findet, theils eine Substanz, die in alkalischer Lösung Kupferoxyd reducirt und demnach Zucker zu sein scheint, wenn sie auch nicht in reinem Zustande erhalten werden konnte. Es könnte demzufolge Santonin ein Glucosid sein, derselben Art, wie Convolvulin und Jalappin, die ebenfalls bei Behandlung mit Alkalien unter Aufnahme von Wasser zuerst in Säuren übergehen und nachher bei fortgesetzter Einwirkung als Spaltungsprodukt Zucker geben.

Ich habe diese Beobachtungen Hvoslëfs etwas vollständiger angeführt, weil sie der Mehrzahl der Chemiker unbekannt geblieben zu sein scheinen.

397. R. Gerstl, aus London den 13. Dezember.

In der vorwöchentlichen Sitzung der Chemischen Gesellschaft theilten Maskelyne und Flight Einiges über Caledonit von Leadhills mit. Bei der Untersuchung eines sogenannten Aurichalcits von derselben Localität fanden Verfasser bloss etwa $1\frac{1}{2}$ pCt. Kohlensäure anstatt $9\frac{1}{2}$ pCt., wie Brooke es angegeben hatte, und ferner, dass es kein Zink enthielt. Die analytischen Zahlen waren:

Bleisulfat	60.23
Bleioxyd	25.12
Kupferoxyd	9.41
Kohlensäure	1.434
Wasser	—

Es wurde demnächst ein unbestreitbarer Caledonit von Leadhills bestimmt, und es ergaben sich die Zahlen:

Bleisulfat	59.49
Bleioxyd	26.19
Kupferoxyd	9.178
Kohlensäure	—
Wasser	3.701,

woraus sich für den Aurichalcit diese mittlere Zusammensetzung ableitete:

Bleisulfat	59.86
Bleioxyd	25.66
Kupferoxyd	9.294
Kohlensäure	1.434
Wasser	3.701.

Da das Mineral mit Cerussit auftritt, so ist die Kohlensäure wohl als Bleicarbonat zugegen; sieht man daher von dieser Kohlensäure ab und eliminiert mit ihr die entsprechende Menge von Bleioxyd, so bieten sich die folgenden Aequivalentverhältnisse dar:

Bleisulfat	0.395	. . .	5
Bleioxyd	0.16	. . .	2
Kupferoxyd	2.23	. . .	3
Wasser	0.411	. . .	5.

Die diesen Daten entsprechende mineralogische Formel ist:



oder in Atomen ausgedrückt: $5 \text{PbSO}_4, 3 \text{CuHO} \cdot 2 \text{PbHO}$.

Pisani¹⁾, Jannetaz²⁾ und jüngst Schrauff³⁾ haben gezeigt, dass Lanarkit nicht, wie Brook und Thomson behauptet haben, eine Verbindung von Bleisulfat mit Carbonat ist, sondern eine Combination von je einem Aequivalente Sulfat und Oxyd. Es erschien nicht unwahrscheinlich, dass das zweite Aequivalent von Bleioxyd als Hydrat gegenwärtig sei, und da dieses Wasser bloss etwas über 3 pCt. des Minerals beträgt und Pisani's Analyse mehr als 2 pCt. Mangel aufwies, so hielten Verfasser eine Analyse von Lanarkit für angemessen, um speciell diesen Punkt zu entscheiden. Ein sorgfältig gewähltes

¹⁾ Compt. rend. LXXVI, 114.

²⁾ Compt. rend. LXXVI, 1420.

³⁾ Mineralog. Mittheil. 1878, Heft 2, 137.

Muster verlor in einer Stunde bei 100° bloss 0.008 pCt., in einer weiteren Stunde bei derselben Temperatur eine gleich unbedeutende Menge, bei Erhitzen auf dunkle Rothgluth 0.149 pCt. mehr, und nach halbtündigem Aussetzen einer hellen Rothgluth ging Nichts mehr in die Chlorcalciumröhre. Die Analyse des geglühten Minerals gab:

Bleisulfat	57.70	. . .	57.605
Bleioxyd	42.89	. . .	42.395
	<u>100.59</u>		<u>100.000.</u>

Lanarkit enthält also kein Wasser und, wie Caledonit, keine Kohlensäure.

Die Verfasser bemerken sodann, dass es nicht ausfindig gemacht werden kann, in welcher Weise Brooke zu seinen Resultaten gelangt wäre; die Originalmittheilung¹⁾ enthielte keine Procentgehalts-Zahlen und die von Dana²⁾ angeführten Zahlen seien entschieden nicht das Ergebniss einer Analyse, sondern sind aus der Brooke'schen Formel berechnet worden.

Als interessant im Zusammenhange mit der obigen Angabe wird schliesslich angeführt, dass der im vergangenen Jahre von Laspeyres³⁾ untersuchte Moxit von Iglesias in Sardinien eine Verbindung von Bleisulfat mit Carbonat und Bleioxydhydrat ist.

Professor Church macht eine vorläufige Mittheilung über Autunit. Die diesem Minerale zugewiesene Formel enthält 8 aq., während Pisani 10 aq. annimmt. Ein vom Verfasser untersuchter, aus Cornwall stammender Autunit enthielt eine dem letzteren Aequivalent entsprechende Menge von Wasser. Um sich von Pisani's Angabe tatsächlich zu überzeugen, trocknete Hr. Church einen französischen Autunit erst über Schwefelsäure, wobei 8.24 pCt. Wasser entzogen wurden, dann bei 100°, wo weitere 6.94 fortgingen, ferner bei 180° wo 3.09 mehr entwichen, und schliesslich bei dunkler Rothgluth, die 1.03 pCt. austrieb, — im Ganzen daher zu einem Wasserverluste fähend, der den 10 Aequivalenten der Pisani'schen Formel entspricht.

Professor Lawrence Smith beschrieb einen Gasbrenner, welcher zum Erhitzen langgestreckter Platintiegel, deren er sich zum Aufschliessen von Silicaten bedient, besonders geeignet ist. Es ist ein Bunsenbrenner mit einem Mundstücke, welches der Flamme die Form eines Schwalbenschwanzes giebt.

Hr. J. Williams zeigte krystallisirte phosphorige Säure vor, die er durch Lösen von Trichlorphosphor in Wasser, Concentration der Lösung in einer Platinschale und Stehenlassen während 12 bis 14 Stunden

¹⁾ Edinb. Phil. Journ. III, 117.

²⁾ Dana, Syst. of Miner. 5th Ed. 626.

³⁾ Journ. Prakt. Chem. 1872, 470.

erhalten hatte. Hr. Williams hatte die Freundlichkeit, mir eine kleine Menge der Substanz zur Beförderung an die D. Ch. G. zu übergeben. Derselbe hatte auch einige Salze der Säure dargestellt, von denen das Natronsalz besonders gut krystallisirt erschien.

398. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

1722. T. Gray, London. „Papierbrei aus Pflanzenfaser.“

Datirt 7. Juni 1872.

Die serquetschten Fasern werden in einer Säuremischung, welche 2 Unzen käuflicher Salzsäure auf die Gallone Wasser enthält, einige Stunden lang weichen gelassen, dann in diesem Bade etwa 8 Stunden gekocht und hierauf mit siedender Aetzalkallauge behandelt, — auf jeden Centner Material 15 Pfund Alkali genommen. Bleichen und weitere Verarbeitung werden in der üblichen Weise vorgenommen.

1723. J. J. Harrop, Manchester, und W. Corbett, Bradford.

„Verbessertes Puddeln.“

Datirt 7. Juni 1872.

Der Röhretab des Arbeiters besteht aus einer Röhre, durch welche atmosphärische Luft, oder Luft und Wasserdampf, in die geschmolzene Metallmasse, behufs Oxydiren der Unreinigkeiten, eingeführt werden kann.

Auch wird das Heizen zweier Oefen von einem Feuerherde aus vorgeschlagen.

1739. F. G. Morton, London. „Wiedergewinnung des Zinns von Abfällen verzinnnten Eisens.“

Datirt 8. Juni 1872.

Die Abfälle werden mit Salzsäure von etwa 32° Tw. Concentration behandelt, die erhaltene Chlorsinnlösung wird abgezogen, der Ruhe überlassen, damit mechanische Unreinigkeiten absitzen mögen, der reinen Lösung Zinn bis zur Sättigung zugegeben, und diese gesättigte Lösung in üblicher Weise auf Zinnfolie verarbeitet.

1743. Dr. Doyen, Rheims, Frankr. „Kaffee-tabletten.“

Datirt 10. Juni 1872. P. P.

Es wird vorgeschlagen, fein gepulverten Kaffee nach Art des Cacaopulvers zu Tafeln u. dergl. zu formen und diese mit Milch oder Wasser gekocht zu genießen.

1745. M. Rae, Uphall, Schottl. „Künstliches Feuermaterial.“

Datirt 10. Juni 1872.

Kohlenpulver wird durch Waschen von erdigen Beimengungen befreit, getrocknet, mit ungefähr 15 pCt. eines bituminösen Körpers vermischt und zu Ziegeln gepresst.

1752. C. F. Hengst und J. B. Muschamp, London. „Darstellung von Leuchtgas.“

Datirt 11. Juni 1872.

Wenn die Kohlen in der Destillationsretorte auf Rothgluth gebracht worden sind, wird Wasserdampf, vorher gleichfalls auf Rothgluth erhitzt, durch die Kohlen geleitet. Die Menge des zuzuführenden Dampfes hängt ab von der Menge des Wasserstoffes, welche man dem Gase beizumengen wünscht. Das in den Retorten

entstandene Gemisch von Gasen wird durch vier etwa 6 Zoll weite, an die cylindrische Retorte sich anlegende, mit Bimssteinstücken gefüllte und ebenfalls erhitzte Röhren geleitet, bevor es in die Reservoirs gelangt. Das Gas soll alle seine Unreinigkeiten in den Bimssteinstücken zurücklassen.

1769. J. Dupont, Nimes, Frankr. „Behandlung von Binsfasern.“

Datirt 12. Juni 1872.

Die Absicht des Verfahrens ist, die Fasern von Binsen, zumal von *Typha latifolia*, in einen zum Spinnen und Weben tauglichen Zustand zu bringen. Die geschnittenen und getrockneten Stengel und Blätter werden in einer aus 500 Wasser, 95 Aetzkalk und 5 Schwefel bestehenden Lösung macerirt, sechs oder mehr Tage darin weichen gelassen, nachher gewaschen und durch Walzen passiert. So subereitet sind die Fasern zur Bleiche und weiterer Verarbeitung fertig.

1770. J. Birch, Newton Heath, Engl. „Eisen- und Stahlfabrication.“

Datirt 12. Juni 1872.

Bekanntlich kann für Bessemerstahl nur ein von Schwefel und Phosphor so gut wie absolut freies Roheisen verwendet werden. Vielfältige Versuche, diese Bestandtheile aus dem Rohmaterial, bevor es dem Bessemerprocess unterworfen wird, fortzuschaffen, haben sich bisher wenig erfolgreich gezeigt. Patentinhaber schlägt nun vor, das zum Eliminiren der genannten zwei Stoffe anzuwendende Oxydationsmittel (ein metallisches Oxyd, oder ein alkalisches oder erdiges Chlorid u. dergl.) nach dem Ausblasen des Eisens, d. h. nach der Verminderung seines Kohlenstoffgehaltes, zuzusetzen.

Auch wird, in zweiter Ordnung, ein eigenthümlicher Heerd für diesen letzteren Process empfohlen; — doch ist irgend einer der üblichen Umschmelzheerde tauglich.

1779. R. McFarlane, Rickmansworth, Engl. „Papierbrei aus Holzfasern.“

Datirt 12. Juni 1872.

Der zum Erhitzen der Faser erforderliche Dampf wird in einem besondern Kessel, nicht im Digestionsgefäße erzeugt. Die Kosten des Letztern fallen in dieser Einrichtung geringer aus, als üblich, auch wird, des Patentinhabers Angabe zufolge, eine bessere Breisorte erhalten. Der Dampf kommt unter einem Druck von 150 bis 200 Pfund auf den Quadratzoll zur Anwendung.

1800. J. H. Johnson, London. (Für G. M. Wells, Boston, V. St.) „Anstrocknen von Holz.“

Datirt 14. Juni 1872.

Die übliche Methode des Behandelns mit Dampf unter Druck wird dahin modificirt, dass das Holz nach Beendigung der Operation sogleich an die Luft gesetzt und nicht im Dampfcylinder abkühlen gelassen wird. Es soll so ein dichteres, zäheres, in vielen Beziehungen vortrefflicheres Material erhalten werden.

1801. G. Haseltine, London. (Für J. W. Middleton, Philadelphia, V. St.) „Eisen- und Stahlfabrication.“

Datirt 14. Juni 1872.

Das Specielle des Patentes ist die Einrichtung der Oefen und Heerde, doch ist darin nichts Neues von Belang.

1802. C. W. Smith, Highhfield bei Stroud, Engl. „Extrahirung des Indigo.“

Datirt 15. Juni 1872.

Da die gewöhnliche Art der Indigo-Extraction die Pflanze nicht vollständig

erschöpft, so wird der folgende Process vorgeschlagen: Die Pflanze wird, behufs Entfernung des Chlorophylls, mit einer Lösung eines Alkalicarbonats von etwa $\frac{1}{4}^{\circ}$ bis 1° Baumé Stärke gekocht, die erhaltene, von Indigo ganz freie Lösung abgezogen und der Rückstand mit einer 2° bis 5° B. starken Kalkmilchlösung behandelt. Man nimmt am besten auf 10 Theile der getrockneten Pflanze 1 Theil Kalk. Wenn die Mischung im Kochen ist, so setzt man 1 bis 8 pCt. vom Gewichte des Rohmaterials Zinnchlorür oder Zinnoxidul oder ein Gemenge von beiden zu. Man fährt mit Kochen fort, bis eine herausgenommene Probe der Pflanze keinen Farbstoff weiter abgibt. Die Lösung wird, nach Absetzen, in Kufen rinnen gelassen und aus denselben in üblicher Weise der Indigo niedergeschlagen und gesammelt.

Der Process lässt sich ganz gut auch auf die unerschöpften Rückstände aus dem gewöhnlichen Fermentationsverfahren anwenden.

Patentinhaber beansprucht für sein Verfahren die Vortheile von grösserer Billigkeit, kürzerer Dauer und feinerer Qualität des gewonnenen Farbstoffs.

399. A. Henninger, aus Paris 9. December 1873.

Academie, Sitzung vom 24. November.

Hr. P. Lagrange wendet zur Reinigung von Zuckerflüssigkeiten basisch phosphorsaures Ammoniak und Baryhydrat an. Die mit Kalk und Kohlensäure schon behandelten Zuckersäfte werden mit einer zur Ausfällung aller Kalksalze hinreichenden Menge dreibasischen Ammoniakphosphats und sodann mit Baryhydrat versetzt. Letzteres, in passender Menge angewendet, fällt die Schwefelsäure aus und reißt auch fremde organische Stoffe nieder. Die Flüssigkeit wird darauf durch Taylor'sche Filter filtrirt und endlich mit Knochenkohle entfärbt.

Der auf den Filtern bleibende Rückstand bildet einen guten Dünger.

Die Academie-Sitzung vom 1. December bot ausser einigen Mittheilungen über den Einfluss der Bleiröhren auf Trinkwasser, welche jedoch keine neuen Thatsachen beibringen, nichts Chemisches dar.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 5. December.

Hr. Riban theilt der Gesellschaft die Versuche des Hrn. Vignon über das Rotationsvermögen des Mannits mit, worüber ich schon in meiner letzten Correspondenz berichtet habe.

Hr. Schützenberger hat seine Untersuchungen über die Absorption von Sauerstoff durch Hefe fortgesetzt; 1 Grm. Hefe kann bis zu 10 CC. Sauerstoff direct absorbiren; aber es tritt ein Punkt ein, wo jede Absorption aufhört; bringt man alsdann die Hefe in ein Mittel, wo sie sich entwickeln kann (Zuckerlösung), so erlangt sie nach kurzer Zeit von Neuem die Fähigkeit, Sauerstoff zu absorbiren. Bei dieser Oxydation bilden sich eine Reihe Oxydationsproducte, die sich in dem Wasser, in dem die Hefe suspendirt ist, auflösen. Die Flüssigkeit

lässt beim Abdampfen einen braunen Rückstand, der das Aussehen, den Geruch und Geschmack des Fleischextractes besitzt. Hr. Schützenberger hat darin Tyrosin und sehr wahrscheinlich Leucin und Creatin nachgewiesen.

Hr. Friedel reclamirt die Priorität für eine von Hrn. Claus vor Kurzem in den Annalen der Chemie und Pharmacie veröffentlichte Beobachtung über das Dichlorglycid. Hr. Claus zeigt nämlich an, dass das durch Einwirkung von Kalk auf Trichlorhydrin bereitete Dichlorglycid bei 95°, also niedriger siedet, als Reboul angegeben. Dieselbe Beobachtung war jedoch schon vor mehr als Jahresfrist von den HHrn. Friedel und Silva, und zwar vollständiger, gemacht worden, indem diese Chemiker zeigten, dass das bei 101° siedende Dichlorglycid Reboul's ein Gemenge von 2 isomeren, zweifach gechlorten Propylenen ist, von denen das eine bei 94°, das andere bei 106° siedet. (Siehe diese Berichte V, S. 650.)

400. Specificationen von Patenten für Frankreich.

95320. Liegey, Nancy (Meurthe Moselle). „Enthaaren von Häuten.“

Datirt 6. Juni 1872.

Die gereinigten Häute werden mit einer passend verdünnten Lösung von Quecksilbernitrat und sodann mit Kalk oder Operment oder mit einem Gemenge beider behandelt. Nach einer gewissen Zeit löst sich das Haar in vollkommen unveränderter Form von selbst los und kann zur Filzfabrikation angewendet werden. Die Häute werden wie gewöhnlich behandelt und können als Handschuh- oder Schuhleder dienen.

95322. Mathé und Monnhéins (Sohn), Gironde. „Rasches Gerben.“

Datirt 29. Juni 1872.

Die Häute werden mit Weinsäure, Weinstein, rohem oder gereinigtem, Traubensäure, Pyroweinsäure, Pyrotraubensäure, wasserfreier Weinsäure oder anderen Derivaten dieser Säure behandelt.

95349. Landes, Paris. „Anwendung von Kastanienbaumholz.“

Datirt 21. Mai 1872.

Die Erfindung besteht hauptsächlich in der Art und Weise der Zerkleinerung des Holzes, welche möglichst lange und sehr dünne Späne erzielt. Nachdem die Gerbsäure ausgezogen ist, wird der Rückstand zur Papierfabrikation angewendet.

95370 und Zusatz. Brooks. „Verbesserungen bei der Stahlbereitung.“

Datirt 23. Mai 1872.

Der Erfinder erhält einen Stahl, den er Schweißstahl (acier de soudage) nennt, indem er im Tiegel zusammenschmilzt: 84 Kilogramm Stabeisen, 400 Grm. Wolfram, 280 Grm. Holzkohle, 84 Grm. Mangan und 280 Grm. Flussspath. Er setzt man das Wolfram durch 700 Grm. wolframsauren Kalk, so erhält man eine bessere Qualität.

Stahl zu Klingen wird durch Zusammenschmelzen folgender Substanzen erhalten: 84 Kilogramm Bessemereseisen, 84 Grm. Gusseisen, 56 Grm. Flusspath, 15 Grm. Mangan, 82 Grm. Holzkohle und 28 Grm. Wismuth.

95462. **Sauvage, Rouen.** „Lilafärben von Baumwolle.“

Datirt 18. Juni 1872.

Die Specification beschreibt folgendes Verfahren zum Lilafärben von Baumwolle, hauptsächlich zum Färben der sog. Taschentücher von Bolbec anzuwenden; dasselbe hat über das alte den Vortheil, bedeutend weniger Zeit (eine Woche statt sechs) zu erfordern; ferner kann Baumwolle von schlechterer Qualität angewendet werden. Die Baumwolle (60 Kilogramm.) wird folgenden Operationen unterworfen. Das Gewebe erhält zuerst einen Indigogrund und wird gewaschen, durch ein schwaches Gerbsäurebad und darauf durch ein Bad von Kaliumdichromat (1.5 Kil.) gezogen. Ist diese erste Operation vollendet, so wäscht man das Gewebe und bringt es in ein aus 7.5 Kil. Santalholz und 8.5 Kil. Campecheholz zusammengesetztes Bad und lässt es eine Stunde in der Kälte und ebensolange bei Siedhitze darin verweilen. Nach dieser Zeit nimmt man es heraus, um dem Bade 4 Kil. Alaun und 4 Liter Salzsäure hinzuzusetzen und bringt es von neuem in das Bad. Endlich wäscht man, ringt aus, bringt in ein aus Campecheholz und Alaun zusammengesetztes Bad, wäscht nach 12 Stunden und zieht durch ein Oelbad, um dem Stoff Geschmeidigkeit zu geben.

95507. **Elwert und Muller, Pack.** „Apparat zur Destillation ammoniakalischer Wässer.“

Datirt 6. Juni 1872.

Das Patent enthält die Beschreibung eines Apparates, die hier wiederzugeben unmöglich ist. Derselbe liefert durch eine einzige Destillation ein vollkommen farbloses und reines Product, er erfordert keine Beaufsichtigung und ist nicht den Verstopfungen ausgesetzt.

95512. **Jarosson und Muller, Pack.** „Anilinschwarz.“

Datirt 8. Juni 1872.

Das Verfahren bezweckt das Färben von Geweben. Man bereitet eine Lösung von Eisenchlorür aus 10 Liter Wasser, 10 Kilo Salzsäure und 8 Kilo Eisen und setzt Wasser hinzu, bis die Flüssigkeit 12° B. zeigt. Die zu färbenden Stoffe werden zwei Stunden in diese Lösung getaucht und dann 12 Stunden der Luft ausgesetzt. — Andererseits bereitet man eine Anilinsalzlösung, welche für 80 Kil. zu färbender Stoffe 8 Kil. Anilin und 5 Kil. Salzsäure enthält und setzt eine Lösung von 2.1 Kil. Kaliumchlorat in 80 Liter Wasser hinzu. Die wie oben angegebenen vorbereiteten Gewebe oder Garne werden in diese Flüssigkeit eingetaucht und in einem geschlossenen Raume zuerst auf 80° erhitzt und dann langsam die Temperatur gesteigert, so dass sie am Ende der Operation 50° erreicht. Das Erhitzen geschieht in einem cylindrischen Kessel, der in einem Wasserbade erhitzt wird und sich um seine Axe drehen kann. Die Farbe ist nach 3—5 Stunden entwickelt. Man fixirt sie mittelst Kaliumdichromat und zieht die Gewebe zuletzt durch ein Oelbad.

95522. **Société anonyme de l'Aluminium.** „Bereitung des Doppelsalzes von Fluornatrium und Fluoraluminium.“

Datirt 4. Juni 1872.

Man wendet reine, wenigstens 5procentige Fluussäure an, die hauptsächlich frei von Schwefelsäure und Kieselfluorwasserstoff sein muss, sättigt sie halb mit reiner Thonerde und setzt alsdann Chlornatrium in solcher Menge hinzu, dass auf 1 Mol. Thonerde 6 Mol. Chlornatrium kommen. Es fällt das Doppelsalz von Fluoraluminium und Fluornatrium (künstlicher Kryolith) nieder. Man kann auch ein in pas-

senden Proportionen gemachtes Gemenge von Aluminium und Natriumsalz direct mit Flusssäure behandeln. — In ähnlicher Weise erhält man das Kaliumdoppelsalz.

95550. Jungling. „Apparat um Luft mit Kohlenwasserstoffen zu sättigen.“

Datirt 7. Juni 1872.

Der Erfinder schlägt vor, mit Kohlenwasserstoffen beladene Luft als Leuchtmaterial anzuwenden. Er beschreibt den Apparat, den er zum Sättigen der Luft anwendet und der im Wesentlichen aus einem Ventilator besteht, der Luft in einen Raum treibt, wo sie mit Petroleum zusammentrifft, das allmählich zugelassen wird.

95557. Richard und Dupont. „Toilettenseife.“

Datirt 10. Juni 1872.

Man reibt innig zusammen: 400 Grm. schwarze oder grüne Seife, 400 Grm. fetten Thon oder Modellirthon, 85 Grm. Soda, 85 Grm. Wasser, 80 Grm. Essenzen und Farbstoff. — Diese Verhältnisse können abgeändert werden je nach der Härte, welche die Seife haben soll.

95558. Solvay. „Darstellung von kohlenurem und doppelkohlenurem Natrium.“

Datirt 18. Mai 1872.

Englisches Patent No. 1526, 1872. Diese Berichte VI., p. 1825, 1872.

95581 und Zusatz. Martin. „Verfahren zum directen Puddeln der Eisenerze.“

Datirt 10. Juni 1872.

Das Verfahren besteht darin, dass man direct, auf dieselbe Weise wie Gusseisen, ein Gemenge von geröstetem und gemahlenem Erz, Kohle, Holzkohle, Coaks oder Anthracit dem Puddelprocesse unterwirft. Das Gemenge, welches ungefähr 20—25 pCt. Kohle enthält, wird in einen cylindrischen durch die Gase des Puddelofens erhitzten Raum gebracht und von da, wenn die Reduction vollendet ist, in den Puddelofen geschoben und zu Luppen verarbeitet. Das so erhaltene Eisen soll nur wenig Phosphor und Schwefel enthalten und der Gehalt durch Zusatz gewisser Mischungen noch vermindert werden können.

95586. Possoz. „Verbesserungen beim Raffiniren von Zucker.“

Datirt 11. Juni 1872.

Was der Erfinder sich durch sein Patent vorbehalten will, ist nicht klar; es scheint hauptsächlich die Verarbeitung der Zuckerrückstände zu sein. Dieselben werden mit einem Ueberschuss von Kalk, darauf mit Kohlensäure behandelt und mit Kalksuperphosphat, Aluminiumphosphat, Ammoniumphosphat oder Carbonat ausgefüllt.

95593. Unwin. „Vernickelung.“

Datirt 10. Juni 1872.

Der Patentinhaber wendet ein nach einem besonderen Verfahren dargestelltes Doppelsulfat von Nickel und Ammoniak an. Die Anode besteht aus einer Nickelplatte.

95603. Digeon. „Verwerthung der Blätter und Früchte des Johannisbrodbaumes.“

Datirt 17. Juni 1872.

Die Blätter und Früchte des Johannisbrodbaumes können vorthellhaft die Galläpfel, die Eichenrinde etc. ersetzen, sei es in der Färberei, sei es bei der Fabrication der Tinte, oder sei es beim Gerben.

95615. Knab. „Extraction von Farbhölzern, Pflanzen etc.“
Datirt 18. Juni 1872.

Das gepulverte Holz wird mit 10 Kil. Ammoniak und 90 Kil. Wasser behandelt und die Lösung durch eine Reihe Filter, welche mit dem Holze angefüllt sind, filtrirt. Nachdem die Lösung alle Filter passirt hat, wird sie mit einer Säure übersättigt; der Farbstoff fällt nieder und wird gewaschen und getrocknet. Man erhält so spröde, in Alkalien leicht lösliche Massen, deren Lösungen direct in der Färberei oder Druckerei angewendet werden können. Enthält das Holz gleichzeitig active Bestandtheile (Chinarinde z. B.), so können sie später ausgezogen werden. Das angewendete Ammoniak findet sich als Ammoniaksalz wieder.

401. Titelübersicht der in den neuesten chemischen Journalen veröffentlichten Aufsätze (1—14. December).

I. Comptes rendus.

(No. 18. 19. 20.)

- Berthelot. Sur quelques valeurs et problèmes calorimétriques. Page 971.
Girard, Aimé. Sur une nouvelle matière sucrée volatile, extraite du caoutchouc de Madagascar. Page 995.
Le Bel, J. A. Procédé pour préparer l'alcool amylique actif. Page 1021.
Dumas. Note sur l'action que le plomb exerce sur l'eau. Page 1054.
Belgrand. De l'action de l'eau sur les conduites au plomb. Page 1055.
Raoult. Recherches sur l'absorption de l'ammoniaque par les solutions salines. Page 1078.
Roussel, V. Sur la présence et le dosage du titane et du vanadium dans les basaltes des environs de Clermont-Ferrand. Page 1102.
Riffard, Edm. Méthode du dosage du sucre au moyen du fer. Page 1103.
Becquerel. Deuxième Mémoire sur le mode d'intervention de l'eau dans les actions chimiques et sur les rapports, existant entre les forces électromotrices et les affinités. Page 1180.
Chevreul. Action de l'eau pure sur divers métaux. Page 1187.
Pasteur, L. Étude sur la bière; nouveau procédé de fabrication pour la rendre inaltérable. Page 1140.
Truchot, P. Sur la quantité d'ammoniaque contenue dans l'air atmosphérique à différentes altitudes. Page 1159.
Bichat, E. Sur le pouvoir rotatoire des hyposulfates. Page 1189.
Vignon. Du pouvoir rotatoire de la mannite. Page 1191.
Smith, Laurence. Masse de fer météorique découverte en creusant un fossé; observations sur la structure moléculaire du fer météorique; protochlorure solide de fer dans les météorites. Page 1193.

II. Dingler's Polytechnisches Journal.

(Bd. 210. 4.)

- Brunner, Aug. Schnell ausführbare colorimetrische Probe auf Mangangehalt des Roheisens, Stahles, Eisens und der Erze. Seite 278.
Wittstein, G. C. Ueber die qualitative und quantitative Untersuchung des chromsauren Bleioxydes auf Verfälschungen. Seite 280.
Truchot, P. Ueber den Kohlensäuregehalt der Atmosphäre. Seite 285.
Fischer, Ferd. Ueber Trinkwasseruntersuchung. Seite 287.
Reichardt, E. Kupfergehalt von Wasser bei Anwendung kupferner Röhrenleitung. Seite 301.
Scheibler, C. Ueber das Vorkommen der Arabinensäure (des Gummis) in den Zuckerrüben und über den Arabinzucker. Seite 301.
Ueber die Abstammung und Gewinnung des Kautschuks. Seite 310.

III. Bulletin de la société chimique de Paris.

(1878. Novembre.)

- Fordos. 1. Action de l'eau aérée sur le plomb, considérée au point de vue de l'hygiène et de la médecine légale. Page 482.
 2. L'eau de Seine et l'eau de l'Ouroq attaquent le plomb. Page 484.
 Carnot, Ad. Sur quelques minéraux du gisement de bismuth de Meymac. Page 487.

IV. Moniteur scientifique.

(1878. Décembre.)

- Déclat. Sur le phénate d'ammoniaque et sur quelques autres produits phéniqués. Page 1069.
 Gaepner. De la nature du chlorure de chaux. Page 1074.

V. Berg- und Hüttenmännische Zeitung von B. Kerl und F. Wimmer.

(November 1878. No. 45—48.)

No. 45.

- Hartmann, H. Reiseskizzen aus Nordamerika (Kohlen, Eisensteine, Gold, Silber, Sals etc. in Colorado).
 Pernolet, A. Aufbereitung und Verkokung der Steinkohle.
 Hahn, O. H. Bleischmelzen in Nevada und Utah.
 Hermann, G. Hebeanlagen zur Wasserförderung auf der Saline Kassow.
 Scherke, A. Heberförmige Röhrenleitung aus dem Raibler See.
 Kerpely, A. Englisches Eisenhüttenwesen.
 Notizen: Kaluzser Abraumsalze, Kulicke's Mittel zum Stahlhärten, kaltgewalztes Eisen, Schönnach's liegendes Cylindergebläse, Gärtner: Blechfabrikation auf der Wiener Ausstellung, Säbelklingen aus Wolframstahl, Rochussen's und Daalen's Bessemerconverter, Wood: Rohisengranulierung, Reichenbach: Holzverkohlung, Thum: Vorrichtung zum Bohren der Thonröhren für die Belgischen Zinköfen.

No. 46.

- Burkart. Ueber Raymond's Darstellung des Berg- und Hüttenwerkbetriebes auf dem Westabhange des Felsengebirges im Jahre 1871.
 Hilt. Ueber Eigenschaften und Zusammensetzung des Steinkohlen-Pyrometers von Siemens und Schott.
 v. Tunner. Zur Beurtheilung des Werthes von hochohittem Wind bei dem Betriebe der Eisenhochöfen.

No. 47.

- Cazin, F. Ueber Krom's Windaufbereitung.
 Thum, F. Ueber Zinkwalzen.
 Notizen: Schutz der Pumpen gegen saures Wasser, Perret's Kiebstofen, Ache: selbststeuernde Schmiededampfhämmer, eiserne Telegraphenstangen, Armes: Oberflächenhärtung von Stahl, englisches Spiegeleisen, Ramsbottom's schweres Blechwalzwerk, Eisenhofenschlackenmühle.

No. 48.

- Jeschke. Der Pilsbramer Hüttenbetrieb in den Jahren 1870—1872.
 Wagner, J. Neuerungen auf den niederungarischen Silberhütten.
 Briart's Kohlenrüttler.
 Karte über die Production, Consumption und Circulation der mineralischen Brennstoffe in Preussen während des Jahres 1871. (Besprechung.)
 Schott, E. Kurzer Bericht über die auf der Wiener Weltausstellung 1878 zur Anschauung gebrachten Eisenhüttenprodukte, Eisen- und Stahlarbeiten. (Besprechung.)

Referate und Notizen: Motta's Patentrost auf den österreichischen Salinen, neuere Versuche mit verschiedenen Sprengmitteln von Burkart, Ziegelapparate zur Winderzeugung von Bellant, Rothgiltiger in Joachimsthal, Cementanwurf als Bekleidung von Ställen, Funkenfänger in der Schmelze von Irkutsch, Anwendung von Taucherglocken beim Goldsuchen, St. Gotthardt-Tunnel, Puddel- und Walzwerk mit Regenerativgasofen zu Halle.

Berichtigungen:

- | | | |
|---------|----------------------------|--|
| No. 15. | Seite 1172, Zeile 1 v. u. | } les: „Conroy“ statt: „Convoy.“ |
| - | - 1178, - 6 v. o. | |
| - | - 1178, - 20 v. o. | |
| - | - 1178, - 39 v. o. | |
| - | - 1174, - 14 v. o. | |
| - | - 1174, - 8 v. o. | les: „Sauerstoff“ statt: „Wasserstoff.“ |
| No. 17. | Seite 1320, Zeile 12 v. o. | les: „Phosphorpentasulfid“ statt: „Phosphor-
pentachlorid.“ |

Nächste Sitzung: Montag, 22. December.

0
4

0
1
1

0
1
1

Sitzung vom 22. December 1873.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Nach Genehmigung des Protocolls der letzten Sitzung wurden gewählt:

1) als einheimische Mitglieder:

die Herren:

Dr. Bell (Dublin), Universitätslaboratorium,
Dr. Heine, Schlesiſcheſtr. 13. 14,
Dr. Paul Friſſe, Leipziger Platz 14,
Dr. Werner Siemens, Markgrafenſtr. 94;

2) als auswärtige Mitglieder:

die Herren:

Dr. Hoedt, Oberlehrer in Crefeld,
Dr. Oscar v. Pawlowſky in Aachen (Laboratorium des
Polytechnicums),
Alois Ambros, stud. chem.,
Paul Hepp, stud. chem.,
Georg Wyſſe, Assistent,
Rudolph Brandenburg, Assistent,
Ad. Driedger, stud. chem.,
Werner Kober, stud. chem.,
Ad. Kopp, Apotheker,
E. Raimann, Lehrer an der Realschule zu Sternberg in
Mähren,
Friedr. Krukenberg, stud. chem., Polytechnicum zu Braun-
ſchweig,
Hermann Topp, Marſtall 2, Braunschweig,
Christian Rudolph, stud. chem., } Universitätslaboratorium
Alfred Oſten, stud. chem., } Göttingen,
Friedr. Fuhs, stud. chem., Barbaragasse 17, Strass-
burg i. E.

Laboratorium
des
Polytechnicums
in Zürich,

Für die Bibliothek sind folgende Zeitschriften im Austausch eingegangen:

Revue hebdomadaire. No. 44, 45.
Moniteur scientifique. Décembre.
 Annalen der Landwirtschaft. No. 98—101
 Deutsche Industriezeitung. No. 50, 51, 52.
 Chemisches Centralblatt. No. 50.
Revue scientifique. No. 24.
 Zeitschrift für analytische Chemie. 1878. Heft 8.
 Archiv der Pharmacie. November.
The American Chemist. No. 4 u. 5.
 Journal für praktische Chemie. No. 9—18.
 Sitzungsberichte der phys. med. Societät zu Erlangen. Heft 5.

Durch Kauf:

Comptes rendus. No. 22.
 Polytechnisches Journal von Dingler. Bd. 210. Heft 5.

Mittheilungen.

402. O. Wurster: Constitution der Dibrombenzole.

(Eingegangen am 13. Dezember.)

Von den drei theoretisch möglichen Dibrombenzolen sind bisher zwei mit Sicherheit bekannt und rein dargestellt worden, das feste bei $+89^{\circ}$ schmelzende und das flüssige Dibrombenzol. Letzteres ist von V. Meyer und Stüber rein erhalten worden, während die Angaben Riese's über ein durch Bromiren von Benzol entstehendes flüssiges Isomeres es nicht sicher machen, dass der von ihm erhaltene Körper rein war; vielmehr muss ihm nach seiner Gewinnungsmethode noch festes Dibrombenzol beigemischt gewesen sein. Das genannte flüssige Dibromid entsteht bei der Behandlung von Benzol mit Brom neben dem festen Dibrombenzol in sehr geringer Menge; es wurde zuerst von Riese¹⁾ isolirt und beschrieben. Von dem Dibromanilin ausgehend, erhielten V. Meyer und Stüber²⁾ ebenfalls ein flüssiges Dibrombenzol durch Eliminirung der Amidgruppe nach der Methode von Griess, welches nach der Darstellungsmethode und den Eigenschaften als ein einziges Individuum zu betrachten ist. Aus kleinen aber constanten Unterschieden glaubten V. Meyer u. Stüber schliessen zu müssen, ein von dem Riese'schen Dibrombenzol verschiedenes Produkt in Händen zu haben.

Es sind die Unterschiede dieser flüssigen Dibrombenzole aber äusserst geringe, sodass dieselben überhaupt nur schwierig durch

¹⁾ Diese Berichte II, S. 61. Riese, Dissert. 1869. Zürich.

²⁾ Diese Berichte IV, S. 956 u. V, S. 52.

vergleichende Versuche constatirt werden konnten, und da V. Meyer und Stüber von dem Riese'schen Dibromid nur kleine Mengen zur Disposition hatten, so scheint es nicht unmöglich, dass die Verschiedenheiten durch geringe Mengen anhaftender Verunreinigungen bedingt werden und durch fortgesetzte Reinigung verschwinden.

Um diese Frage zu lösen, habe ich eine ausführliche Untersuchung dieser Körper begonnen.

Das feste Dibrombenzol gehört sicher der Parareihe an. V. Meyer hat dasselbe in Terephthalsäure übergeführt; es können deshalb die flüssigen Dibrombenzole blos der Ortho- oder der Meta-Reihe angehören, und diesen Zusammenhang nachzuweisen, nahm ich mir zuerst vor. Da mir gerade keine grössere Menge Riese'schen Produktes zu Gebote stand, so begann ich mit der ausführlichen Untersuchung des leichter zu erhaltenden Dibrombenzols von V. Meyer und Stüber.

Bei der Darstellung desselben verfuhr ich wesentlich nach den Angaben der Entdecker, durch Eintragen von Dibromanilin (aus Acetanilid) in mit salpetriger Säure behandelten absoluten Alkohol und Zersetzen der Diazoverbindung durch Erwärmen, Ausfällen des Productes mit Wasser, Reinigen durch Destillation mit Wasserdampf und Fractioniren erhält man bald das reine Dibromid. Die Ausbeute an Dibrombenzol ist sehr befriedigend. Zur Untersuchung wurde der von 210°—217° siedende Theil angewandt.

Zur Ueberführung des Dibrombenzols in eine Dicarbonsäure ist die Methode von Fittig schon von V. Meyer und Stüber ohne Erfolg versucht worden. Es war blos noch die Methode von Wurtz, welche einigermaßen Aussicht hatte, Resultate zu ergeben. Aus diesem Grunde habe ich es für gut gehalten, zur Ueberführung des flüssigen Dibrombenzols in eine Dicarbonsäure dasselbe nach der Methode von Wurtz mit Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam zu behandeln. Die Reaction verläuft im gewünschten Sinne, und dieselbe ist wahrscheinlich einer ausgedehnteren Anwendung zur Lösung derartiger Probleme fähig. Je nach der Menge der angewandten Agentien hat man es in der Hand, blos das eine oder beide Bromatome durch die Carboxylgruppe zu ersetzen, und ich bin so vom Dibrombenzol sowohl zu einer Brombenzoesäure, als auch zu einer Benzoldicarbonsäure gelangt.

Ueberführung des Dibrombenzols in Brombenzoesäure.

Bei der Ausführung des Versuchs wurde vollständig nach der Angabe von Wurtz verfahren: 20 gr. Dibrombenzol (Spkt. 210°—217°) wurden mit 20 gr. Chlorkohlensäureäther und 7 gr. Natrium (als 1 procentiges Amalgam) am aufsteigenden Kühler im Salzbad erhitzt. Während der Operation entweichen viel Gase; nach achtstündigem

Erhitzen hatte das Quecksilber seine Beweglichkeit wieder angenommen, und die Flüssigkeit war in eine trockene Salzmassse verwandelt. Das von dem Quecksilber getrennte Salz wurde wiederholt mit Aether extrahirt, der Aether abdestillirt und das zurückbleibende Oel mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Flüssigkeit zur Trockene verdampft und mit Wasser behandelt; es schied sich hierbei viel unverändertes Dibrombenzol ab; dasselbe wurde durch Ausschütteln der alkalischen Flüssigkeit mit Aether entfernt, die so gereinigte Salzlösung eingedampft und die gebildete Säure durch Salzsäure als gelbe sich zusammenballende Flocken abgeschieden. Dieselben wurden abfiltrirt und zur Trennung von hartnäckig anhaftenden Harze in viel kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gelöst, welche das Harz zurückhielt, das farblose Filtrat wurde unter lebhaftem Sieden eingedampft zur Entfernung der Benzoesäure, der Rückstand in Ammoniak gelöst und mit Salzsäure gefällt. Schon bei der Bestimmung des Schmelzpunktes der hierbei abgeschiedenen Säure zeigte sich, dass dieselbe kein chemisches Individuum, sondern ein Gemenge sei: der grösste Theil schmolz bei 140° , der Rest über 250° . Am Platindraht gab dieselbe eine deutliche Bromreaction; das Brom wurde noch direct nachgewiesen durch Zersetzen der Säure mit Kalium, Ansäuern und Zusatz von Silberlösung. Das Ammoniaksalz der Säure mit Chlorbarium versetzt, gab einen dicken weissen Niederschlag. Diese Thatsachen machten es sehr wahrscheinlich, dass eine Brombenzoesäure vorlag, und zwar Metabrombenzoesäure. War nun die andere gebildete Säure Isophtalsäure, so war die Trennung dieser beiden mit keinerlei Schwierigkeiten verknüpft, da metabrombenzoesaurer Baryt in kaltem Wasser unlöslich ist, während Isophtalsäure ein leicht lösliches Barytsalz bildet. Es wurde deshalb die ganze Menge der Säure in das Ammoniaksalz übergeführt und mit Chlorbarium versetzt; das abfiltrirte und durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigte Barytsalz gab mit Salzsäure versetzt eine bromhaltige Säure, deren Eigenschaften vollkommen mit denen der Metabrombenzoesäure übereinstimmten. Der Schmelzpunkt der gefällten sowohl, als der sublimirten Säure lag bei 153° — 154° .

Der Wassergehalt des Barytsalzes wurde in Uebereinstimmung mit Wroblewsky¹⁾ zu 4 Molekülen gefunden. Die Analyse ergab:

Ber. für	$C_8H_4Br_2 \cdot OOO$	Ba + 4H ₂ O.	Gefunden.
	$C_8H_4Br_2 \cdot OOO$		
	Ba	32.49	22.43
	H ₂ O	11.82	11.84.

¹⁾ Annalen Chem. u. Ph. Bd. 168. S. 158.

War bei der Reaction Isophtalsäure gebildet, so musste dieselbe sich in der Mutterlauge des Bariumsalmes befinden; es wurde aus dieser die freie Säure wieder abgeschieden und zur Entfernung kleiner Mengen noch beigemengter Brombenzoesäure mit Natriumamalgam und Wasser behandelt. Die regenerirte Benzoesäure wurde mit Wasser weggekocht, die Flüssigkeit eingedampft, der Rückstand in Ammoniak gelöst und die Säure mit Salzsäure abgeschieden.

Das Barytsalz dieser Säure war, wie erwähnt, in Wasser sehr leicht löslich, selbst die concentrirte Lösung des Ammonsalmes wurde durch Chlorbarium nicht mehr getrübt; mit Silbernitrat wurde ein unlösliches Silbersalz erhalten. Die freie Säure bildete gut ausgebildete, in Wasser sehr wenig lösliche Nadeln, die genau die Form der Isophtalsäurekrystalle zeigten; sie schmolz erst oberhalb 300° zu einer beim Erkalten sofort wieder erstarrenden Flüssigkeit, und war ohne wesentliche Zersetzung sublimirbar.

Diese Eigenschaften lassen über die Identität der Säure mit der Isophtalsäure, obwohl bisjetzt keine Analyse ausgeführt ist, keinen Zweifel.

In der Mutterlauge der Isophtalsäure wurde auf Phtalsäure geprüft durch Ausschütteln mit Aether; doch konnte dieselbe nicht nachgewiesen werden; ebenso wenig liess sich in dem bei der Reaction entstandenen Säuregemenge Terephtalsäure nachweisen.

Bei einem zweiten Versuch vergrösserte ich die Menge Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam, es entstand hierbei weniger Brombenzoesäure neben einer verhältnissmässig viel grösseren Menge Isophtalsäure. Da die entstehende Isophtalsäure ihren Ursprung offenbar der zuvor gebildeten Brombenzoesäure verdankt, so habe ich zur Gewinnung grösserer Mengen von Isophtalsäure begonnen, die gewöhnliche Monobrombenzoesäure durch Behandlung ihres Aethers mit Chlorkohlensäureäther und Natriumamalgam in dieselbe überszuführen.

Durch diese Ueberführung glaube ich die Constitution des flüssigen Dibrombenzols als bewiesen betrachten zu dürfen; dieselbe ist auch eine neue Bestätigung des von Ador und V. Meyer¹⁾ geschlossenen Zusammenhangs der Brombenzoesäure mit der Isophtalsäure.

Sofern das Riessé'sche Dibrombenzol verschieden von dem Meta-dibrombenzol ist, muss dasselbe dann der Orthoreihe angehören; es müssen also die Brom-Atome benachbarte Stellungen einnehmen.

Constitution des Dibromanilins.

Die Constitution des Dibromanilins aufzuklären, schien mir einiges Interesse zu besitzen, da hierdurch gleichzeitig Licht über die

¹⁾ Annalen der Chem. Bd. 159.

Constitution des Monobromanilins verbreitet werden könnte. Gelingt es, in dem Dibromanilin die Amidgruppe durch Brom zu ersetzen und zu einem bekannten Tribrombenzol zu gelangen, so ist die Constitution des Dibromanilins aufgeklärt. Indem ich so verfuhr, bin ich zu dem bekannten Tribrombenzol vom Schmelzpunkte 43—44° gelangt.

Tribrombenzol aus Dibromanilin.

Dibromanilin aus Acetanilid, bei 79° schmelzend, wurde mit conc. Salpetersäure übergossen, in Eiswasser gestellt und salpetrige Säure eingeleitet, bis alles Dibromanilin gelöst war. Aus der dunkel gefärbten Flüssigkeit kann die Diazoverbindung isolirt werden durch Zusatz von Alkohol und viel wasserfreiem Aether, doch ist die Isolirung derselben immer mit Verlusten verknüpft und bietet sonst keinen Vortheil; es wurde deshalb das salpetersaure Salz sofort in das schwefelsaure übergeführt durch Zusatz von verdünnter Säure. Diese Lösung von schwefelsaurem Diazodibrombenzol gab auf Zusatz von Bromwasser sofort einen voluminösen orangegelben Niederschlag des unlöslichen Perbromids; dasselbe wurde abfiltrirt, gut getrocknet und durch Kochen am aufsteigenden Kühler mit absolutem Alkohol zersetzt. Die Stickstoffentwicklung fängt bald an und wird sehr heftig; nach Beendigung der Reaction wurde die dunkel gefärbte Flüssigkeit mit Wasser gefällt, das abgeschiedene schwere Oel abgehoben, gewaschen und mit Wasserdämpfen überdestillirt; es geht hierbei zuerst blos Dibrombenzol über, später blos Tribrombenzol, welches die Kühlröhre häufig verstopft. Durch Fractioniren kann das regenerirte Dibrombenzol entfernt werden. Das Tribrombenzol siedet uncor. bei 268°—272°, das Destillat erstarrte erst nach mehreren Stunden, und schmolz bei 41°, das Tribrombenzol wurde durch Abpressen gereinigt, aus Alkohol mehrere Mal umkrystallisirt, stieg der Schmelzpunkt desselben auf 43°, der Schmelzpunkt des sublimirten lag bei 143°—143.5°.

Die Analyse des aus Alkohol in langen seidenglänzenden Nadeln krystallisirenden Produktes ergab:

Berechnet für $C_6H_3Br_3$.	Gefunden.
Br 76.19 pCt.	75.82 pCt.

Der Körper besass alle Eigenschaften des gewöhnlichen Tribrombenzols. Zur weiteren Identificirung desselben wurde noch das Mono- und Dinitroderivat dargestellt; ersteres durch Eintragen in rauchende Salpetersäure und Erwärmen erhalten, krystallisirte in langen Nadeln und schmolz bei 95°, letzteres durch Behandeln von Mononitroprodukt mit rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure erhalten; krystallisirte aus Alkohol in schönen glänzenden

Schuppen und schmolz bei 124° , also vollkommen übereinstimmend mit den von Mayer¹⁾ angegebenen Eigenschaften.

Hiernach ist das Dibromanilin folgendermassen constituirte:



Da das daraus entstehende Dibrombenzol, wie oben nachgewiesen, der 1,3 Reihe angehört, und das ebenfalls daraus entstehende Tribrombenzol aus dem festen Dibrombenzol (1,4) erhalten wird und deshalb auch die Stellung 1,2,4 oder die damit identische 1,3,4 besitzt, da das Dibromanilin aus Monobromanilin entsteht, so kann dieses-blos die Stellung 1,2 oder 1,4 besitzen. Ein Zusammenhang desselben mit der Metabrombenzoesäure, wie ihn V. v. Richter behauptet, ist nach dieser Bildungsweise nicht annehmbar. Ich will indess bemerken, dass die eben beschriebene Reaction, wie alle auf Anwendung von Diazverbindungen beruhenden, nicht allzu sichere Schlüsse zu ziehen erlaubt, da, wie schon mehrfach beobachtet, hierbei nicht immer directe Ersetzung stattfindet.

Dibromanilin aus Nitrodibrombenzol.

Bei der Vergleichung der beiden flüssigen Dibrombenzole habe ich auch die Amidoderivate aus den Nitroprodukten derselben dargestellt, in der Hoffnung, diese Derivate leicht unterscheiden zu können.

Bei beiden Nitroderivaten geht die Reduction mittelst Zinn und Salzsäure sehr leicht und ohne Harzbildung von statten. Zur Gewinnung der Base kann man verschieden vorgehen, entweder mit Zusatz von Kalilauge und Ausschütteln mit Aether oder durch directes Fällen der sauren Lösung mit Wasser, wobei die Basen, deren Verwandtschaft zu Säuren sehr gering sind, sofort sich ausscheiden. Die Dibromaniline können am besten durch Umkrystallisiren aus viel kochendem Wasser gereinigt werden.

Aus dem Nitrometadibrombenzol entsteht hierbei ein Dibromanilin vom Schmelzpunkt 79° , das in seinen übrigen Eigenschaften vollkommen mit denen des gewöhnlichen Dibromanilins, aus welchem ja das Dibrombenzol selbst erhalten worden, überein-

¹⁾ Annalen Chem. u. Pharm. 187, S. 226.

stimmt. Also tritt beim Nitriren des Dibrombenzols die Nitrogruppe an dieselbe Stelle, wo die Amidgruppe sich vorher befand, und besitzt dasselbe also ebenfalls die Stellung 1, 3, 4.

Die Analyse des Dibromanilins aus Nitrometadibrombenzol ergab:

Berechnet für $C_6H_4Br_2NH_2$.		Gefunden.
C	28.68	28.84
H	1.99	2.54
Br	63.74	63.85

Das Riese'sche Nitrodibrombenzol giebt bei der Reduction ein bei 78° schmelzendes Amidproduct, das sich auch sonst dem Dibromanilin sehr ähnlich verhält. Mit jedem Schritte der Untersuchung treten also die Verschiedenheiten der beiden flüssigen Dibrombenzole mehr zurück. Schon vor längerer Zeit habe ich bei der Darstellung einer grösseren Menge Riese'schen Dibrombenzols in Gemeinschaft mit Hrn. Prof. V. Meyer beobachtet, dass das vollkommen von festem Dibrombenzol befreite Riese'sche Dibrombenzol, (durch Abfiltriren mit einem Eisfilter) auch in einer Kältemischung von -25° nicht mehr erstarrt; es hatte also Riese ein noch nicht völlig reines Product in Händen, und ist hiermit schon einer der Hauptunterschiede der beiden flüssigen Dibrombenzole gefallen. Ganz verschieden ist blos das Verhalten gegen Salpetersäure, indem das eine sich unter spontaner Wärmeentwicklung löst, das Meta- dagegen erst beim Erwärmen; doch kann dies auch durch dem Riese'schen noch beigemengte Verunreinigungen bedingt sein, denn unreines Metadibrombenzol löst sich zuweilen in sehr concentrirter Salpetersäure auch unter Selbsterwärmung auf.

Ich hoffe, in kurzer Zeit diese Frage endgültig entscheiden zu können.

Zürich. Laboratorium des H. Prof. V. Meyer. Dezember 1873.

403. Victor Meyer: Ueber die Nitroverbindungen der Fettreihe.
(Siebente Mittheilung.)

(Eingegangen am 14. December.)

In einer vor Kurzem erschienenen Abhandlung über die Nitroverbindungen der Fettreihe haben Wurster und ich mitgetheilt, dass alkoholisches Kali in einer sehr auffallenden Weise auf Nitroäthan einwirke. Während nämlich beim Zusatz von alkoholischer Natronlauge zu Nitroäthan sofort ein weisser Niederschlag der Verbindung

$C_2H_5 \left\{ \begin{array}{l} Na \\ NO_2 \end{array} \right.$ entsteht, giebt alkoholisches Kali nicht nur keine Fällung, sondern die mit Wasser versetzte Lösung scheidet auch auf

Zusatz von Säuren kein oder höchstens sehr kleine Mengen von Nitroäthan ab; schüttelt man alsdann die saure Flüssigkeit mit Aether, so hinterlässt dieser einen durch seine vorzügliche Krystallisirbarkeit ausgezeichneten Körper, in welchem wir, nach Analogie der Bildung von Azobenzol aus Nitrobenzol, eine Azoverbindung vermutheten.

Die Untersuchung dieses interessanten Körpers ist wesentlich verzögert worden durch die Schwierigkeit, einigermaßen erhebliche Mengen desselben zu erhalten. Die Ausbeute bei der genannten Reaction ist, wie mannichfaltig auch die Versuchsbedingungen abgeändert wurden, sehr gering, sodass aus 50 Gr. Nitroäthan nicht mehr als ca. 4 Gr. der Krystalle erhalten wurden. Diese kleine Menge, aus Wasser umkrystallisirt, bildete schöne, durchsichtige, glasglänzende Prismen, welche der Analyse unterworfen wurden. Die Resultate einer Anzahl von Verbrennungen und Stickstoff-Bestimmungen zeigten zwar, dass der Körper noch nicht völlig rein war, ergaben indess ein so merkwürdiges und unerwartetes Resultat, dass hierdurch mein Interesse an dem neuen Körper in hohem Grade vermehrt wurde. Es zeigte sich nämlich, dass hier keineswegs ein Azo- oder Azoxyäthan vorliege; vielmehr ergab sich aus den Analysen mit Sicherheit, dass das Verhältniss der Kohlenstoff- und Stickstoffatome = 1:1 sei, dass also im Molekül des neuen Körpers auf je 2 Atome Kohlenstoff auch 2 Atome Stickstoff kamen. Da nun im Nitroäthan, $C_2H_5NO_2$, doch auf je zwei Kohlenstoffatome nur 1 Stickstoffatom kommt, so folgt, da durch Einwirkung eines stickstofffreien Körpers, des alkoholischen Kalis, auf Nitroäthan ein stickstoffreicherer Körper entsteht, dass offenbar ein Transport von Stickstoff aus mehreren Molekülen Nitroäthans in eines stattfindet. Um diese auffallende Reaction aufzuklären, suchte ich zunächst die bei derselben auftretenden Nebenprodukte aufzufinden, was um so wichtiger erschien, als das krystallisirte Produkt, wie erwähnt, nur in geringer Menge auftrat. Ich konnte indessen ausser Essigsäure, deren Silbersalz dargestellt und analysirt wurde, kein bestimmt charakteristisches Nebenprodukt nachweisen; doch muss ich bemerken, dass neben den Krystallen stets ein gelbes Oel in wechselnder Menge entstand, und dass ausserdem die mit Aether behandelte wässrige Flüssigkeit noch braun gefärbte und schwer zu charakterisirende organische Verbindungen enthielt.

Bei der grossen Schwierigkeit, eine auch nur einigermaßen für eine Untersuchung genügende Quantität der Krystalle zu gewinnen, war ich schon nahe daran, die Untersuchung derselben aufzugeben, als es mir endlich gelang, eine Reaction aufzufinden, welche die Krystalle nicht nur in jeder beliebigen Menge ohne Schwierigkeit darzustellen erlaubt, sondern welche auch über die Entstehung derselben völlige Klarheit verbreitet.

Da der neue Körper im Moleküle die doppelte Menge Stickstoff enthält wie das Nitroäthan, und da er bei der Einwirkung von alkoholischem Kali auf Nitroäthan nur in geringer Menge entsteht, so kam ich zu der Vermuthung, es möchte das alkoholische Kali zunächst auf einen Theil des Nitroäthans in der Art wirken, dass demselben die NO_2 -Gruppe in Form von salpetrigsaurem Kali entzogen werde; das so gebildete salpetrige Kali konnte dann weiter auf noch vorhandenes Nitroäthan unter Bildung der stickstoffreichen Krystalle einwirken. War diese Vermuthung richtig, so musste der neue Körper durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf Nitroäthan glatt und in reichlicher Menge entstehen. Der Versuch hat diese Voraussetzung auf's Vollständigste bestätigt.

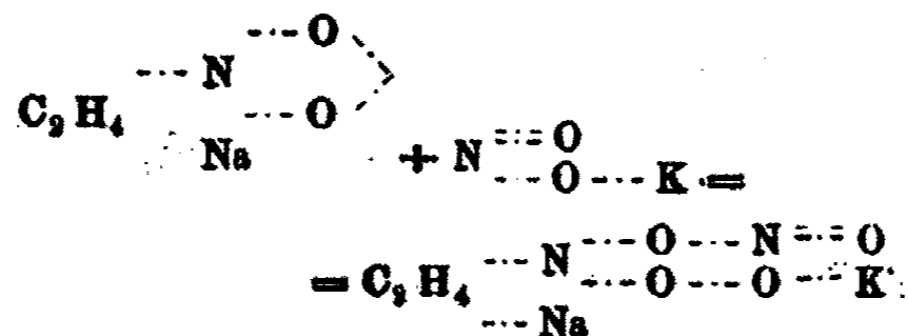
Einwirkung von salpetrigsaurem Kali auf Nitroäthan.

Vermischt man wässrige Lösungen von Natriumnitroäthan und von überschüssigem salpetrigsaurem Kali und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, so fällt kein Tropfen Nitroäthan aus; schüttelt man nun mit Aether, so hinterlässt dieser die oben erwähnten Krystalle in so reichlicher Menge, dass die Darstellung derselben auf diesem Wege keinerlei Schwierigkeit mehr bietet. Es ist hierfür durchaus nicht nöthig, sich erst eine reine Lösung von Natriumnitroäthan zu bereiten; sondern es genügt, Nitroäthan in wässriger Natron- oder Kalilauge zu lösen, die Lösung mit salpetrigsaurem Kali zu vermischen, anzusäuern (wobei nach stattgehabter Reaction stets eine vorübergehende Rothfärbung eintritt) und mit Aether anzusäuern, um den neuen Körper ohne ölige Nebenprodukte und sofort fast chemisch rein zu erhalten. Einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser genügt zur völligen Reinigung, und die Analyse zeigte nun, dass dem Körper die einfache Formel $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$ zukomme.

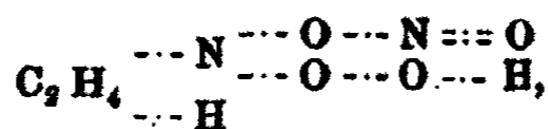
	Berechnet.	Gefunden.	
C	23.08 pCt.	22.82	22.97
H	3.85 -	4.30	4.29
N	26.92 -	27.35.	

Die Bildung dieses Körpers erfolgt durch directe Anlagerung von salpetrigsaurem Kali an Nitroäthan; hierbei entsteht das Kaliumsalz des neuen Körpers, aus welchem erst durch Zusatz einer Säure der Körper in freiem Zustande abgeschieden wird; denn wenn man die Mischung von salpetrigsaurem Kali und alkalischer Nitroäthanlösung ohne sie anzusäuern mit Aether schüttelt, so hinterlässt der Aether Nichts, während auf Zusatz einer Säure sofort durch Aether der krystallinische Körper aufgenommen wird. — Es ist übrigens nöthig, nicht freies Nitroäthan, sondern seine Lösung in einem Alkali, also ein Metallderivat desselben, anzuwenden; denn wenn man Nitro-

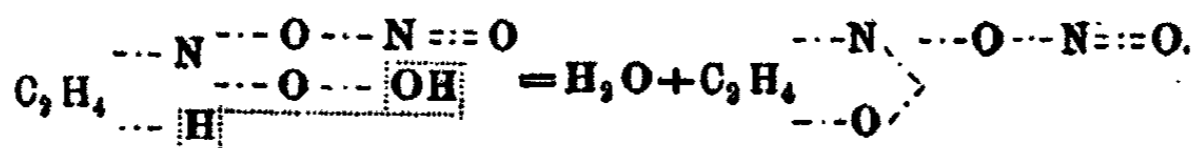
äthan und verdünnte Schwefelsäure gleichzeitig in eine Lösung von salpétrigsaurem Kali eingiesst, so wird beim Ausschütteln mit Aether keine Spur der Krystalle erhalten. Nach alledem kann über den Verlauf der Reaction wohl kaum ein Zweifel bestehen; das Nitroäthansalz verbindet sich mit salpétrigsaurem Kali direct nach der Gleichung:



In dieser Weise entsteht zunächst ein Salz der neuen Säure. Wirkt auf dies eine Säure ein, so entsteht zunächst wohl die Verbindung:



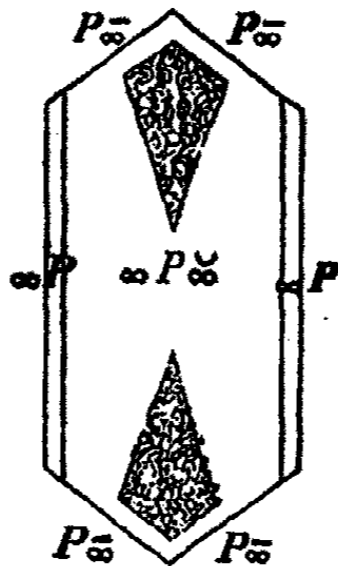
welche aber nicht beständig ist, sondern sofort unter Abgabe von 1 Mol. H₂O in das Anhydrid übergeht:



Die so erhaltene Säure ist wahrscheinlich der Repräsentant einer ganzen Reihe von ähnlichen Verbindungen, denn auch das Nitromethan (und jedenfalls auch die übrigen Homologen des Nitroäthans) zeigt das gleiche Verhalten gegen Kaliumnitrit; vermischt man eine Auflösung von Nitromethan in Alkalilauge mit salpétrigsaurem Kali und säuert an, so wird ebenfalls kein Nitromethan gefällt, und die mit Aether ausgeschüttelte Flüssigkeit hinterlässt, statt des öligen Nitromethans, eine Krystallmasse, in welcher ich das nächst niedrigere Homologe der aus Nitroäthan erhaltenen Verbindung vor mir zu haben glaube. Hiernach dürfte es sich empfehlen, für diese neue Classe von organischen Stickstoffverbindungen einen besonderen Namen einzuführen, und ich schlage für dieselben den Namen der „Nitrolsäuren“ vor; das in dieser Abhandlung beschriebene Derivat des Nitroäthans würde dann als Aethylnitrolsäure zu bezeichnen sein.

Die Aethylnitrolsäure, wie oben angegeben dargestellt, bildet prachtvolle, lichtgelbe, durchsichtige Prismen von ausgezeichnetem Glanze, welche grosse Aehnlichkeit mit Salpeterkrystallen haben, und welche sowohl beim Verdunsten der wässrigen, als auch der ätherischen Lösung ohne Schwierigkeit in mehr als zolllangen Individuen erhalten

werden; dieselben pflegen in der Regel das Krystallisationsgefäss seiner ganzen Länge nach zu durchsetzen, sodass die Darstellung sehr grosser Krystalle keine Schwierigkeiten hat. Ich erhielt u. a. einen nach allen Seiten regelmässig ausgebildeten Krystall von über 1 Centim. Länge und 5 Millim. Dicke, welchen mein College Kennigott die Güte hatte, krystallographisch zu untersuchen, und dessen Eigenschaften aus beistehender Zeichnung und den folgenden mir von Hrn. Kennigott freundlichst gemachten Mittheilungen ersichtlich sind:



„Der Krystall bildet die orthorhombische tafelförmige Combination $\infty P_{\infty}^{-} . \infty P . P_{\infty}^{-}$. Die brachydiagonale Prismenkante wurde gleich $108^{\circ}30'$ und die Endkante des Querdoma gleich $47^{\circ}30'$ gefunden. Die Werthe sind nur annähernde. Beim Hindurchsehen zeigt der blassgelbe, durchsichtige Krystall eine Trübung in der in der Figur angedeuteten Weise, welche durch zahlreiche, mehr oder weniger unregelmässige Hohlräume erzeugt wird. Die Hohlräume sind mit Flüssigkeit erfüllt und enthalten meist Luftblasen.“

Die Substanz besitzt einen intensiv süssen Geschmack und zeigt starksaure Reaction auf Lakmus; in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ist sie leicht löslich. Zur Reinigung eignet sich, wie schon erwähnt, besonders gut Umkrystallisiren aus Wasser; doch darf man, wenn es sich um die Darstellung des völlig reinen Präparats für die Analyse handelt, die Krystallisation nicht langsam vor sich gehen lassen, da die hierbei entstehenden grossen Krystalle leicht Mutterlauge einschliessen; man löst vielmehr zu diesem Zweck die Krystalle in möglichst wenig schwach erwärmtem Wasser und lässt die Lösung rasch erkalten, wobei sie in der Regel sofort, zuweilen auch unter sehr auffallenden Übersättigungserscheinungen erst beim Berühren mit einem Krystall von Aethylnitrosäure, zu einem Magma feiner, glänzender Prismen erstarrt. Der Unterschied der Löslichkeit in kaltem und nur wenig erwärmtem Wasser ist so gross, dass schon

eine, bei Handwärme gesättigte Lösung beim Entfernen der Hand nach wenigen Minuten eine reichliche Krystallisation ausscheidet.

Die Aethylnitrolsäure schmilzt constant (Präparate verschiedener Darstellung) bei 81–82° C. unter stürmischer Gasentwicklung und totaler Zersetzung. Ich komme auf die hierbei stattfindende Reaction hernach zurück.

Die Substanz besitzt eine Anzahl charakteristischer Reactionen, welche zu näherem Studium ermuntern, und über welche ich vorläufig nur Weniges anführen kann. Mit Alkalien (Kalı, Natron, Ammoniak, Barytwasser) färbt sie sich intensiv roth. Der alkalisch gemachten Lösung wird sie durch Schütteln mit Aether nicht mehr entzogen. Lässt man eine mit Ammoniak übersättigte Lösung eintrocknen, so scheidet sich das Ammoniaksalz in amorphen Massen von bitterem Geschmack aus, die, sobald das überschüssige Ammoniak verdunstet ist, farblos sind; durch Zusatz einer Säure und Ausschütteln mit Aether wird daraus wieder Aethylnitrolsäure in Krystallen erhalten. Die ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag, welcher sich ausnehmend leicht unter Bildung von salpétrigsaurem Silber zersetzt. Andere Salze werde ich noch darzustellen versuchen.

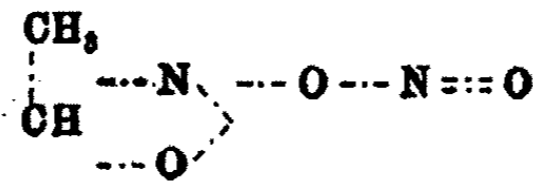
Interessant ist das Verhalten der Nitrolsäure beim Erwärmen. Wie schon angeführt, zersetzt sie sich beim Erwärmen auf ihren Schmelzpunkt (81–82°), und zwar entweichen hierbei unter sehr starker spontaner Erhitzung Ströme von rothen Dämpfen; im Rückstande bleibt eine farblose Flüssigkeit, welche den stechenden Geruch und die saure Reaction der Essigsäure besitzt, mit Wasser mischbar ist, und die durch die charakteristische Kakodyl-Reaction, sowie die sonstigen Eigenschaften mit der Essigsäure identificirt wurde.

Diese Thatsache ist von Interesse für die Constitution der Aethylnitrolsäure, denn wenn es auch schon nach ihrer Bildung aus einer

Aethylidenverbindung, dem Natriumnitroäthan

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{NO}_2 \\ \searrow \text{Na} \end{array} \end{array}$$

kaum zu bezweifeln war, dass die Gruppe C_2H_4 in der Nitrolsäure die Aethyliden- und nicht die Aethylengruppe sei, so wird durch die Bildung von Essigsäure direct eine Methylgruppe in der Aethylnitrolsäure nachgewiesen und hierdurch die folgende Constitutionsformel sehr wahrscheinlich gemacht:



Wirklich zeigt die Substanz auch das chemische Verhalten eines Säureanhydrids, wie aus Versuchen hervorgeht, die ich bald zu beschreiben denke.

Ich werde, ausser den bereits angefangenen Versuchen, noch die Einwirkung von Reductivmitteln auf die Aethylnitrosäure studiren und denke auch die bereits erwähnte Methylnitrosäure, welche feinkörnige, von der Aethylnitrosäure sehr verschiedene Krystalle bildet, einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

Für die Constitution der Nitrogruppe ist die hier constatirte Additionsfähigkeit derselben von Interesse; da das Kaliumnitrit direct aufgenommen wird, so wird es wahrscheinlich, dass die Nitrogruppe

die Constitution $\begin{array}{c} \text{--- O} \\ \text{--- N} \text{---} \\ \text{--- O} \end{array}$ (nicht $\begin{array}{c} \text{--- N} \text{---} \\ \text{--- O} \end{array}$) besitzt. Auffällig

ist es, dass sich aus aromatischen Nitroverbindungen bisher Nitrosäuren nicht haben erhalten lassen; ich habe weder beim Nitrobenzol, noch der Nitrobenzoesäure und dem flüchtigen Nitrophenol Addition von salpetrigsaurem Kali nachweisen können.

Zürich, den 10. December 1873.

404. Hermann Vogel: Ueber die fortsetzenden Strahlen Becquerel's.

(Vorgetragen in der Sitzung am 9. Juni vom Verf.)

Im Jahre 1843 veröffentlichte Becquerel eine Beobachtung, nach welcher die für sich chemisch unwirksamen Strahlen, Roth, Gelb und Grün, im Stande sind, die von den chemisch wirksamen Strahlen empfangene Wirkung fortzusetzen.

Er sagt (*Annales de Chimie et Physique Novembre 1843*): „Wenn man Chlorsilber auf Papier oder irgend eine andere Fläche ausbreitet und im Spectrum exponirt, sieht man nach kürzerer oder längerer Zeit eine Färbung am äussersten Violett beginnen zwischen den Linien G und H und sich allmählig beinahe bis F (im Blau) und auf der andern Seite bis in den unsichtbaren Theil des Spectrums ausbreiten. Wenn aber das vorher in vollkommener Dunkelheit gefertigte Chlorsilber eine sehr kurze Zeit dem Sonnenlichte oder diffussem Lichte ausgesetzt wird, aber nicht so lange, bis es geschwärzt erscheint, sondern bis ein sehr schwacher Anfang einer Wirkung stattfindet („*mais qu'un très-faible commencement d'action ait eu lieu*“), und man bringt es dann in das Spectrum, so erfolgt nicht nur eine Färbung im äussersten Violett, sondern auch in den weniger brechbaren Strahlen bis zum äussersten Roth in der Art, dass der geschwärzte

Theil den ganzen Raum des sichtbaren Spectrums einnimmt und sich darüber hinaus bis ins Ultraviolett ausdehnt.*

„Ich habe nach dieser Art der Lichtwirkung die ersten beim Violett gelegenen Strahlen *rayons excitateurs*, die andern *rayons continuateurs* genannt, weil letztere eine durch erstere aufgefangene Wirkung fortsetzen.

„Wenn aber das ganze leuchtende Spectrum auf vorher belichtetes Chlorsilber wirkt, so giebt es auch zwei Stellen, wo die Wirkung am stärksten ist. Die eine ist zwischen den Linien *G* und *H*, die andere zwischen *D* und *E*.“

Man sieht aus dieser Mittheilung, dass Becquerel seine Ideen von fortsetzenden Strahlen im Wesentlichen auf Versuche mit Chlorsilber gründete. Mit Bromsilber und Jodsilber hat er auch experimentirt, jedoch, wie es scheint, weniger eingehend. Er sagt:

„Wenn man Bromsilber anwendet, welches durch Ausbreiten eines Bromsalzes auf Papier, dann durch Behandlung mit Silbernitrat erzeugt ist, so erhält man dieselben Wirkungen. Wenn sich die Wirkung mehr oder weniger weit ins Ultraviolett erstreckt, und wenn vielleicht die Stellen der grössten Wirkung nicht an demselben Platze sind, so ist die Differenz sehr schwach. Jodsilber und beinahe alle Silbersalze zeigen dasselbe Verhalten gegen Sonnenlicht. Silberplatten nach Daguerre's Manier jodirt, oder zugleich bromirt und chlorirt, verhalten sich ebenso. Wenn die erregenden Strahlen bei dieser oder jener Präparation sich mehr oder weniger weit erstrecken und die Stellen der stärksten Wirkung ihren Platz ein wenig wechseln, so sind sie doch im Allgemeinen zwischen *G* und *H* und zwischen *D* und *E*.“

Es geht hieraus hervor, dass Becquerel nicht mit reinem Bromsilber und Jodsilber experimentirt hat. Das erstere enthielt jedenfalls Höllesteinlösung, und bei dem letztern fand sich unter der jodirten Schicht der Daguerreotyp-Platten noch eine Schicht metallischen Silbers, welche nach Schulz-Sellack eine sehr wichtige Rolle spielt.

Gleich nach der Publication fanden Becquerel's Mittheilungen Widerspruch, namentlich in Bezug auf Jodsilberplatten.

Draper bemerkte, dass rothes Licht mit schwachem Tageslicht gemeinschaftlich selbst nach langer Exposition keine Wirkung ausübte.

Claudet erhielt sehr verschiedene, einander widersprechende Resultate. Manchmal fand er, dass gelbes und rothes Licht die Wirkung auf Jodsilberplatten fortsetzte, manchmal, dass es sie zerstörte. Claudet hat sowohl mit Jodsilber-, als mit Bromsilberplatten experimentirt. (*Hunt Researches on Light p. 302.*)

Gaudin entwickelte zwar eine ungenügend in der Camera exponirte Daguerreotyp-Platte durch Exposition unter gelbem Glase

doch dieses Experiment ist nicht entscheidend, da gelbes Glas noch genug chemisch wirksames Licht hindurch lässt; es ist daraus ersichtlich, dass Becquerel's Angaben wenigstens für Jodsilber und Jodbromsilber nicht für alle Fälle stimmen.

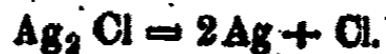
Neuerdings wurde Becquerel's Theorie wieder aufgenommen durch Guetzlaff, der sogar empfahl, kurz exponirte photographische Platten durch nachträgliches Belichten hinter rothen oder gelbgrünen oder solchen Scheiben, die das blaue Ende des Spectrums ausschliessen, nachträglich zu belichten. Er behauptet, dadurch von momentan exponirten Platten brillante Bilder erzielt zu haben.

Dieser Umstand führte im Laufe des letzten Sommers zu erneuten Untersuchungen von Seiten Dr. Zencker's, Prümm's und mir. Das Resultat derselben war, dass eine Nachbelichtung hinter rothen Scheiben sich bei dem gewöhnlichen Bromjodsilberprocess mit Entwicklung als völlig wirkungslos erwies.

Die scheinbar fortsetzende Wirkung, welche rothes und gelbes Licht auf Chlorsilber ausübt, glaube ich in anderer Weise ungewungen erklären zu können.

Reines weisses Chlorsilber (Ag Cl) ist nur empfindlich für violette und ultraviolette Strahlen, und es wird durch diese zu violetter Silberchlorür reducirt. Silberchlorür oder violettes Chlorsilber ($\text{Ag}_2 \text{Cl}$) ist aber, wie die Versuche von Seebeck, Herschel, Poitevin, Zencker u. s. w. zeigen, empfindlich für fast alle Farben des Spectrums. Die Erzeugung farbiger Photographien beruht ja auf dieser Empfindlichkeit gegen alle Spectralfarben. Becquerel hat sogar ein vollständiges Spectrum auf violetter Chlorsilber erhalten.

Wenn Becquerel nun Chlorsilberpapier kurze Zeit dem Tageslichte aussetzt, „bis nur ein sehr schwacher Anfang einer Wirkung stattfindet,“ so wird offenbar dadurch eine, wenn auch noch so kleine Menge Silberchlorür gebildet. Da dieses aber für rothe und gelbe Strahlen empfindlich ist, so ist es gar nicht erstaunlich, dass diese jetzt eine Wirkung äussern; sie würden solche eben so gut äussern auf violettes Chlorsilber, welches ohne Hilfe des Lichts auf rein chemischem Wege erzeugt wird, sie würden sie äussern nicht als fortsetzende, sondern als wirklich chemisch wirksame Strahlen, denn für violettes Chlorsilber sind ja rothe und gelbe Strahlen wirksam. Der Einwand, dass die kleine Menge Silberchlorür, welche durch eine kurze Vorbelichtung erzeugt wird, nicht hinreicht zu einer intensiven Färbung, lässt sich leicht entkräften. Silberchlorür wird durch das Licht zu metallischem Silber reducirt:



Ist aber weisses Chlorsilber noch gegenwärtig, so bildet dieses wahrscheinlich mit dem ausgeschiedenen Chlorsilber neues Silberchlorür:



Dieses Silberchlorür erfährt wiederum eine Zersetzung durch das Licht, und dieses Spiel wiederholt sich, bis alles Chlorsilber reducirt ist.

Es giebt nach dieser Anschauung also gar keine fortsetzenden Strahlen im Becquerel'schen Sinne. Wenn Lichtstrahlen, die für sich allein unwirksam scheinen, die Wirkung anderer activer Lichtstrahlen fortsetzen, so ist durch die Vorbelichtung eine neue Verbindung entstanden, welche durch die sogenannten fortsetzenden Strahlen chemisch zersetzbar sind.

Dass Chlorsilber die Erscheinung im höheren Maasse zeigt, als Bromsilber und Jodsilber, erklärt sich aus der intensiveren Farbveränderung des ersteren und aus der Farbe selbst. Diese ist violett.

Das violette Licht wird demnach zurückgeworfen, also die Complementärfarben Roth, Gelb und Grün absorbirt. Nun können nur diejenigen Strahlen chemisch wirken, welche absorbirt werden, daher ist die Wirkung der sogenannten unactinischen Strahlen auf das violette Chlorsilber nicht verwunderlich. Dem Bromsilber gegenüber kann von „fortsetzenden“ Strahlen kaum noch die Rede sein, nachdem ich nachgewiesen habe, dass dieser Körper für grünes, gelbes und sogar rothes Licht direct empfindlich ist (diese Ber. VI, S. 1802).

Bromsilber färbt sich im Licht grangelb, Jodsilber nimmt nur einen leisen Stich ins Grau an behält aber seine dominirende Farbe bei. Jodsilber wirft demnach gerade die gelblichen Strahlen zurück, kein Wunder daher, dass es gegen Nachbelichtung mit dieser Farbe am wenigsten empfindlich ist.

Berlin, den 20. October 1873.

405. Guido Goldschmidt: Ueber das Diphenyläthan.

(Eingegangen am 28. December.)

Durch Reduction des Diphenyltribromaethans mit Jodwasserstoffsäure habe ich, wie bereits mitgetheilt¹⁾, ein Gemenge des Kohlenwasserstoffs $C_{14}H_{14}$ mit dessen einfachen Bromsubstitutionsproducten erhalten, durch Reduction mit Natriumamalgam denselben Kohlenwasserstoff, mit Spuren bromhaltiger Verbindungen verunreinigt. Es ist nun gelungen, das Diphenyläthan im Zustande vollkommener Reinheit darzustellen, durch Reduction des Diphenyltrichloräthans. Dasselbe wurde nahezu fünf Monate unter Alkohol mit Natriumamalgam in Berührung gelassen, wobei die Temperatur während des grössten Theiles der Zeit auf 30—40° erhalten wurde. Aus der Masse wurde ein Oel gewonnen, welches über 300° siedete und noch Chlor ent-

¹⁾ Diese Berichte VI, 989.

hielt. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rothem Phosphor im Rohre auf 210° und Digestion des wiedergewonnenen Oeles mit metallischem Natrium auf dem Wasserbade konnte alles Chlor entfernt werden. Der Kohlenwasserstoff ging nun ohne Rückstand zwischen $268-271^{\circ}$ über. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

Gefunden.	Berechnet für $C_{14}H_{14}$:
C 92.87	92.81
H 7.76	7.69.

Der Kohlenwasserstoff hat also die empirische Formel $C_{14}H_{14}$, und seiner Entstehung nach kann ihm wohl keine andere Constitution zugesprochen werden, als durch die Formel $(C_6H_5)_2HC \dots CH_3$ ausgedrückt wird. Er ist also als Aethan zu betrachten, in dem zwei an dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatome durch Benzolreste vertreten sind.

Das Diphenyläthan erstarrt, wenn es vollkommen rein ist, in einer Kältemischung von Kochsalz und Eis zu einer weissen Krystallmasse, die bei gewöhnlicher Temperatur bald wieder zerflieset. Im flüssigen Zustande ist es ein wasserhelles, stark lichtbrechendes Oel, von hohem spec. Gewichte und sehr angenehmen Geruch.

Bei einer Portion des mit Natriumamalgam behandelten Diphenyltrichloräthans wurde die Einwirkung des Ersteren unterbrochen, während sich noch Krystalle in der Flüssigkeit befanden, um womöglich ein intermediäres Reductionsprodukt zu gewinnen. Die herausgenommenen Krystalle bestanden aus Nadeln und zeigten nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 79° . Sowohl das Diphenyldichloräthan, welches Prof. Baeyer¹⁾ beschrieben hat, und welches Blättchen bildet, als das Diphenyldichloräthylen schmilzt bei 80° . Ich hielt es nicht mehr für nöthig, die Verbindung zu analysiren, da die krystallographische Vergleichung der gut ausgebildeten Krystalle mit dem ebenfalls sehr schön krystallisirenden Diphenyldichloräthylen, die Hr. Dr. Hintze vorzunehmen so freundlich war, die zweifellose Identität der beiden Präparate ergab. Ich lasse die mir darüber mitgetheilten Angaben folgen:

Diphenyldichloräthylen : Krystallsystem : Monoklinisch.

Axenverhältniss : Klinodiagonale (a) zu Orthodiagonale (b) zu Verticale (c)

$$a : b : c = 1.3367 : 1 : 1.7588$$

$$\text{Axenschiefe } (\gamma) = 119^{\circ} 49'.$$

Flächenzeichen: $oP, \infty P \infty, +\frac{1}{2}P \infty, +P, +\frac{3}{2}P, +2P4$.

Die Krystalle sind nach der Symmetrieaxe ausgebildet, Zwillinge nach der Basis.

¹⁾ Diese Berichte VI, 288.

Das Natriumamalgam wirkt hiernach auf Diphenyltrichloraethan in der Weise ein, dass durch das entstehende Natriumalkoholat zunächst Salzsäure abgespalten wird. Unter gleichzeitiger Addition von Wasserstoff schreitet dann die Reduction fort. Aus diesem Verhalten war zu schliessen, dass Diphenyldichloraethylen bei der Reduction mit Natriumamalgam auch den Kohlenwasserstoff der Aethanreihe geben werde, was durch den Versuch seine Bestätigung fand.

In der Hoffnung, Diphenylessigsäure zu erhalten, wurde der Kohlenwasserstoff mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure gekocht. Ausser etwas Benzoesäure konnte im Oxydationsproduct Nichts als Benzophenon vom Schmelzpunkt 48° nachgewiesen werden. Dies Entstehen von Benzophenon bei Oxydation des Diphenylaethans mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure wäre der Bildung von Benzoesäure bei gleicher Behandlung des Aethylbenzole zu vergleichen, indem in beiden Fällen jenes Kohlenstoffatom abgespalten wird, welches nicht mit einem Benzolreste in directer Bindung ist. Die Möglichkeit ist aber nicht ausgeschlossen, dass das primäre Oxydationsproduct des Diphenylaethans doch Diphenylessigsäure sei, da Letztere nach Jena's¹⁾ Versuchen bei Behandlung mit dem erwähnten Oxydationsgemische selbst Benzophenon liefert. Leider²⁾ fehlte es mir an Material, um weitere Versuche in dieser Richtung machen zu können. Bei der Destillation von Diphenyltrichloraethan über glühenden Zinkstaub habe ich Stilben erhalten²⁾; es war zu erwarten, dass das Diphenylaethan diesen Körper beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr geben würde.

Der Versuch wurde mit einer verhältnissmässig sehr kleinen Menge des Kohlenwasserstoffs ausgeführt. Die mit Bimsteinstücken gefüllte Röhre hatte sich mit einer glänzenden Kohle überzogen; das Destillat bestand, dem Siedepunkte nach, zum grössten Theil aus unverändertem Kohlenwasserstoff; nur einige Tropfen gingen bei etwas höherer Temperatur über. Dieselben wurden besonders aufgefangen; nach einiger Zeit schieden sich darin Krystalle ab, die in der That den Schmelzpunkt des Stilbens hatten.

Brom wirkt sehr energisch auf Diphenylaethan ein; es wird von demselben begierig absorbirt, wenn man die beiden Substanzen unter eine Glocke neben einander stellt; es entweichen Ströme von Bromwasserstoffsäure, und neben harzigen Produkten entsteht eine krystallinische Bromverbindung.

Rauchende Salpetersäure löst den Kohlenwasserstoff sehr leicht auf; aus der Lösung scheiden sich bald Krystalle ab; auf Zusatz von Wasser fallen harzige Produkte heraus.

Strassburg, Dezember 1873.

¹⁾ Annalen der Chemie u. Pharm. 155, 77.

²⁾ Diese Berichte VI, 990.

406. G. Goldschmidt und H. Hepp: Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff der Stilbenreihe.

(Eingegangen am 28. December.)

Vor Kurzem¹⁾ hat der Eine von uns mitgeteilt, dass bei Destillation von Diphenyltrichloräthan über glühenden Zinkstaub Stilben entstehe und die Hoffnung ausgesprochen, es würden sich auf diesem Wege weitere Kohlenwasserstoffe jener Reihe darstellen lassen, deren einziger bekannter Vertreter das Stilben ist.

Inzwischen hat der Andere durch trockene Destillation der Verbindung von Monochloraldehyd mit Benzol ebenfalls Stilben erhalten. Wir vereinigten uns zum Studium dieses voraussichtlich ziemlich umfangreichen Gebietes und theilen die bisher gewonnenen Resultate hiemit mit.

Zunächst wurde das Dimethylstilben sowohl durch Reduction des Ditolyltrichloräthans mit Zinkstaub, als durch Destillation des Ditolylmonochloräthans in der bekannten Weise dargestellt. Betreffs der ersteren Darstellungsweise sei bemerkt, dass die Temperatur der Reaction niedrig genug ist, um die Destillation in Retorten vornehmen zu können.

Das Dimethylstilben bildet irisirende Blättchen, die bei 176—177° unter vorherigem Erweichen schmelzen und sublimiren; es siedet über 300°. Die Zusammensetzung ist folgende:

Gefunden.	Berechnet für C ₁₆ H ₁₆ .
C 92.07	92.31
H 7.80	7.69.

Darnach kommt dem Körper die Formel $\begin{array}{c} \text{HC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{HC} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$ zu.

Im Allgemeinen zeigt das Dimethylstilben in seinen Eigenschaften die auffallendste Analogie mit dem Stilben. Es ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Aether, kochendem Alkohol, aber weniger leicht als das Stilben.

Der Kohlenwasserstoff in Lösung von Aether oder Schwefelkohlenstoff verbindet sich direct mit Brom; das entstehende Bromid scheidet sich aber nicht gleich aus, wie dieses beim Stilben der Fall ist, sondern erst nach einigen Stunden. Zur Darstellung wurde eine Lösung in Schwefelkohlenstoff verwendet; aus der Mutterlauge scheiden sich beim Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs Nadeln ab, die sich durch ihre viel leichtere Löslichkeit von dem Bromid unterscheiden. Bis jetzt wurden dieselben nicht näher untersucht; sie entsprechen

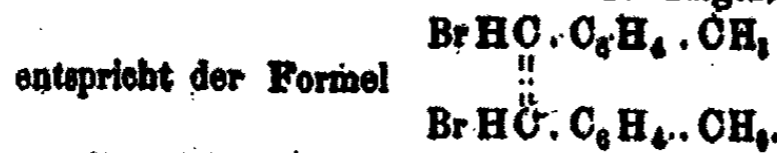
¹⁾ Diese Berichte VI, 990.

wohl den von Limpricht und Schwannert¹⁾ bei gleicher Behandlung des Stilbens erhaltenen Nebenprodukten.

Das zuerst herausgefallene Bromid wurde wiederholt mit kochendem Alkohol gewaschen und analysirt:

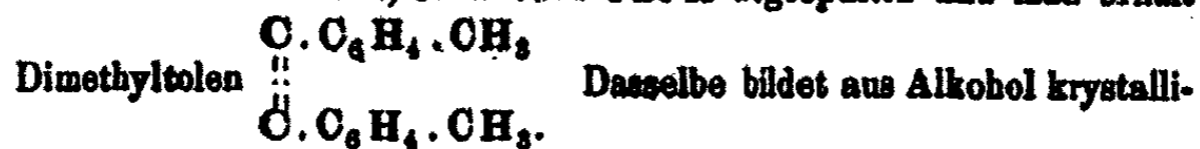
Gefunden.	Berechnet für $C_{10}H_{10}Br_2$.
Br 42.74	43.47.

Der Kohlenwasserstoff hat also 2 Br aufgenommen, und das Bromid



Das Dimethylstilbenbromid bildet sehr kleine, blendend weisse, glänzende Nadeln; deren Schmelzpunkt bei 207—209° beobachtet wurde; dieselben bräunen sich schon vor dem Schmelzen und zersetzen sich bei weiterem Erhitzen. Es ist sehr wenig löslich in Aether und kochendem Alkohol, etwas mehr in Schwefelkohlenstoff, ziemlich leicht in kochendem Xylol.

Wird Dimethylstilbenbromid mit alkoholischer Kalilauge im Rohre auf etwa 140° erhitzt, so werden 2 Br-H abgespalten und man erhält



sirt schöne, bis einen Zoll lange Nadeln, aus Aether silberglänzende Blättchen; in beiden Lösungsmitteln ist es ziemlich löslich. Der Schmelzpunkt ist bei 136°.

Stilben giebt bei Oxydation, wie schon Limpricht und Schwannert²⁾ angaben und Zincke³⁾ ausführlich untersucht hat, Bittermandelöl und Benzoesäure; es war interessant, zu prüfen, wie unser Kohlenwasserstoff sich gegen Oxydationsmittel verhielte. Ein Grm. Dimethylstilben wurde mit zehn Grm. saurem chromsaurem Kali und 15 Grm. Schwefelsäure, die mit drei Vol. Wasser verdünnt war, am Rückflusskühler erhitzt. Nach sechsstündigem Kochen hatte sich der Kohlenwasserstoff vollständig gelöst, und nach dem Erkalten schied sich eine feste Säure an den Wänden des Kölbchens ab, in grösserer Menge noch beim Verdünnen mit Wasser. Die Säure wurde abfiltrirt und längere Zeit mit Wasser gekocht, wobei unzweideutig der Geruch nach Benzoesäure auftrat. Mit der Entstehung derselben steht wohl die nicht sehr heftige Kohlensäureentwicklung in Beziehung, die während der Oxydation durch Barytwasser nachgewiesen wurde. Die nicht mit Wasserdämpfen flüchtige Säure erwies sich als Terephtalsäure. Auf Isophtalsäure wurde nach der bekannten Fittig'schen

¹⁾ Annalen der Chemie u. Pharm. 153, 127.

²⁾ Annalen der Chemie u. Pharm. 145, 334.

³⁾ Diese Berichte IV, 339.

Methode geprüft; es konnte aber keine Spur davon nachgewiesen werden.

Es wurde hierauf das Verhalten des Kohlenwasserstoffs gegen verdünnte Salpetersäure untersucht, und zwar wurde 1 Vol. Salpetersäure, vom sp. Gew. = 1.4 mit 4 Vol. Wasser verdünnt und das Dimethylstilben einen Tag lang damit gekocht; es hatte sich gelöst, und beim Erkalten schied sich eine Säure ab, die mit Wasserdämpfen destillirt, abfiltrirt und sublimirt wurde. Dieselbe zeigte vor und nach dem Sublimiren den Schmelzpunkt 176° , der der Paratoluylsäure zukommt.

Die Analyse des Silbersalzes gab:

Gefunden.	Berechnet für $C_8H_8O_2Ag$.
Ag 44.9	44.4.

Der höhere Silbergehalt erklärt sich durch geringe Schwärzung des Salzes während des Trocknens.

Die Entstehung sowohl der Paratoluylsäure, als der Terephtalsäure ohne Beimengung der isomeren Säuren beweist, dass unserem Kohlenwasserstoffe die Parastellung zukommt, was im Einklange mit der Thatsache steht, dass bei Substitutionen im Toluol der Hauptmenge nach Körper der Parareihe entstehen.

Wir hoffen bald Mittheilungen über weitere Kohlenwasserstoffe der Stilbenreihe machen zu können.

Strassburg, Dezember 1873.

407. J. Kallen: Ueber Helenin und Alantkampher.

(Eingegangen am 15. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Unter dem Namen Helenin wurde seiner Zeit von Gerhardt ein aus der Alantwurzel erhaltener Bitterstoff beschrieben, welcher bei $72^{\circ} C$. schmelzen und nach der Formel $C_{14}H_{18}O_2$ oder $C_{15}H_{20}O_2$ zusammengesetzt sein sollte. Gerhardt stellte denselben dar durch Ausziehen der Wurzel mit heissem Alkohol und Versetzen der alkoholischen Flüssigkeit mit dem drei- bis vierfachen Vol. Wasser; ausserdem giebt er an, dass derselbe Körper auch bei der Destillation der Wurzel mit Wasserdampf erhalten werden könne.

Verschiedene Versuche, welche ich in der letzten Zeit mit dem nach Gerhardt's Angabe durch Ausziehen der Wurzel erhaltenen Helenin angestellt habe, liessen es jedoch wahrscheinlich erscheinen, dass das Helenin Gerhardt's kein reiner Körper, sondern ein Gemenge von wenigstens zwei verschiedenen Substanzen sei. Zunächst zeigte es sich, dass das bei ca. $72^{\circ} C$. schmelzende Helenin, in einem

Luftstrom auf 50—60° C. erhitzt, ein Sublimat gab, welches bei 64° C. schmolz, während der Schmelzpunkt des Rückstandes in der Röhre über 72° C. gestiegen war. Wurde weiter das Gerhardt'sche Helenin mit Wasser der Destillation unterworfen, so ging mit den Wasserdämpfen eine weisse flockige Substanz über, bestehend aus feinen prismatischen Nadeln von 64° C. Schmelzpunkt.

Diese Versuche dürften wohl schon als hinreichend beweisend für die oben ausgesprochene Vermuthung sein, und in der That hat sich denn auch das Helenin Gerhardt's bei der weiteren Untersuchung unzweifelhaft als ein Gemenge zweier Substanzen erwiesen; es besteht aus einem krystallinischen Bitterstoff, dem eigentlichen Helenin, und einem kampherartigen Körper, den man wohl am besten mit dem Namen Alantkampher bezeichnen dürfte.

Durch Aussieben der Wurzel mit heissem Alkohol und Umkrystallisiren der erhaltenen Krystalle werden schöne, farblose, prismatische Nadeln erhalten, welche die von Gerhardt angegebenen Eigenschaften besitzen, bei 72° C. schmelzen und wohl den genannten Chemiker durch ihr Aussehen veranlasst haben, sie für einen reinen Körper zu halten. Durch öfteres Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol steigt aber der Schmelzpunkt dieser Krystalle; zuletzt zeigen dieselben einen Schmelzpunkt von 109—110° C. und verändern dann denselben auch nach mehrmaligen Umkrystallisiren nicht mehr. Diese constant bei 109—110° C. schmelzenden Krystalle stellen den eigentlichen Bitterstoff der Alantwurzel dar, während die andere Substanz, welche sich in den Mutterlaugen anhäuft und dem Helenin so hartnäckig anhaftet, der oben erwähnte Alantkampher ist; letzterer besitzt dieselbe Krystallform, wie das Helenin, und wird aus diesem Grunde wohl so schwer davon zu trennen sein. Ausser diesen beiden enthält der alkoholische Auszug noch eine harzige unkrystallisirbare Substanz.

Das Helenin ist ein indifferenten Körper, geruchlos, von adem Geschmack, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in farblosen, bis 1 Zoll langen Nadeln, welche nicht unzersetzt flüchtig sind. Nach der Analyse kommt ihm die empirische Formel $C_8 H_8 O$ zu.

Berechnet.		Gefunden.		
		I.	II.	III.
C_8	75 pCt.	74.8	75.2	74.9
H_8	8.3 „	8.5	8.4	8.5
O	16.7 „	—	—	—

Versuche, durch Darstellung von Derivaten zur Aufstellung einer rationellen Formel zu gelangen, blieben resultatlos. Die erhaltenen Verbindungen waren harzige, unkrystallisirbare Körper, welche bei

der Analyse keine befriedigenden Zahlen ergaben. Es scheint, als ob durch die Einwirkung von Brom etc. das Helenin gleich tiefer gehende Zersetzungen erleide. Verdünnte Salpetersäure wirkte nicht darauf ein, concentrirte bildete neben einem harigen Nitroprodukte grösstentheils Oxalsäure.

Unterwirft man die Alantwurzel mit Wasser der Destillation, so geht mit den Wasserdämpfen nur Alantkampher über und scheidet sich mit dem Destillate als flockige weisse Masse aus. Dieselbe besteht aus feinen prismatischen Nadeln von pfefferminzföhllichem Geruch und brennend aromatischem Geschmack. Grössere Mengen Alantkampher lassen sich jedoch auf diese Weise nicht gewinnen, da nur verhältnissmässig wenig mit den Wasserdämpfen übergeht.

Der Alantkampher schmilzt bei 64° , ist in Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser wenig löslich. Obgleich wegen Mangel an genügend reiner Substanz die Zusammensetzung desselben noch nicht endgültig festgestellt werden konnte, so glaube ich doch auf Grund nachstehenden Versuches annehmen zu dürfen, dass ihm die Formel $C_{10}H_{16}O$ zukommt, er also dem gewöhnlichen Kampher isomer ist.

Bei der Darstellung des Helenins erhielt ich eine Menge Alantkampher, der noch mit mehr oder weniger Helenin verunreinigt war. Da derselbe durch Umkrystallisiren nicht rein zu erhalten, versuchte ich, daraus einen Kohlenwasserstoff, ähnlich dem von Gerhardt beschriebenen und Helenin genannten, zu erhalten. Zu dem Zwecke unterwarf ich den Kampher mit Phosphorpentasulfid der Destillation. Es ging eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit über, welche, nach dem Behandeln mit Natronlauge und Schwefelsäure fractionirt, ein ziemlich constant siedendes farbloses Produkt ergab, dem nach der Analyse die Formel $C_{10}H_{14}$ zukommt.

Berechnet.		Gefunden.		
		I.	II.	III.
		Sp. $170-175^{\circ}$	$175-180^{\circ}$	$180-190^{\circ}$
C_{10}	89.55 pCt.	88.95	89.1	89.5
H_{14}	10.45 "	11.1	11.05	10.7.

Sowohl Eigenschaften, wie Zusammensetzung stimmen mit dem von Gerhardt beschriebenen Helenin überein. Gerhardt fand bei der Verbrennung 90.58 pCt. Kohlenstoff, 10.37 pCt. Wasserstoff. Da dieses jedoch nicht zu seiner Annahme von der Constitution des Helenins passte, so gab er seinem Helenin die Formel $C_{15}H_{14}$, annehmend, dass dasselbe aus Helenin durch Austritt von $2H_2O$ entstanden sei.

Dagegen glaube ich annehmen zu dürfen, dass obiger dem Kampher-Cymol isomere oder identische Kohlenwasserstoff aus dem Alantkampher durch Austritt von H_2O entstanden sei, analog der Bil-

dung des Cymols aus gewöhnlichem Kampher, und würde demnach dem Alantkampher die Formel $C_{16}H_{18}O$ zukommen.

Da ich gezwungen war, auf einige Zeit meine Arbeit zu unterbrechen, so habe ich bis jetzt nicht constatiren können, ob in der That die angedeuteten Beziehungen zwischen dem Alantkampher und dem Laurineenkampher stattfinden, und muss ich mich vorläufig mit dieser kurzen Mittheilung begnügen, um mir die ungestörte Fortsetzung meiner Versuche zu sichern. Ich gedenke in Kurzem die Arbeit wieder aufzunehmen und die mutmassliche Isomerie der beiden Kampherarten durch ein weiteres Studium des oben erwähnten Kohlenwasserstoffs, sowie des Alantkamphers selbst aufzuklären.

Cöln, den 10. December 1873.

408. C. Schorlemmer: Ueber die chemische Constitution des Chlorkalks.

(Eingegangen am 18. Decbr.; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Goepner hat vor Kurzem in Dingler's polytechnischem Journal eine Abhandlung über das Wesen des Bleichkalkes veröffentlicht, welche im Journal für practische Chemie (VII, 441) wieder abgedruckt ist. Der Inhalt derselben hat mich sehr überrascht. Goepner zieht nämlich aus seinen Versuchen den Schluss, dass die im Chlorkalk enthaltene bleichende Verbindung kein unterchlorigsaures Salz sei, sondern eine directe Verbindung von Chlor und Kalk, welche durch Säuren wieder in ihre Bestandtheile zerlegt werde.

Diese Ansicht ist bekanntlich zuerst von Berthollet aufgestellt und dann von Gay Lussac in seiner classischen Untersuchung „Ueber die Verbindungen des Chlors mit den Basen“¹⁾ widerlegt worden. Gay Lussac zeigte, dass, wenn man zu der Lösung, welche durch Einwirkung von Chlor auf ein Alkali entsteht, eine kleine Menge einer verdünnten Mineralsäure hinzusetzt, unterchlorige Säure frei wird, und als einfachste Methode, eine wässrige Lösung dieser Säure darzustellen, empfiehlt er, einer Chlorkalklösung so viel verdünnte Salpetersäure hinzuzufügen, dass gerade die unterchlorige Säure frei wird, und dann einen Theil der Flüssigkeit abzu-destilliren.

Goepner behauptet nun, das so erhaltene Destillat enthalte nur freies Chlor und keine unterchlorige Säure. Man fände zwar in den Lehrbüchern die Abscheidung der unterchlorigen Säure aus dem Bleichkalk mit Hilfe von Mineralsäuren überall beschrieben, wie eine

hundertmal vorgenommene Operation. Die Ursache, dass dieser Irrthum sich so lange erhalten habe, wäre der Mangel einer geeigneten Methode, unterchlorige Säure und Chlor sicher zu unterscheiden; Wolters habe aber jetzt eine Methode aufgefunden, welche diese Unterscheidung erlaube. Nämlich Chlorwasser mit Quecksilber geschüttelt giebt einfach Quecksilberchlorür, während, wenn man es mit unterchloriger Säure schüttelt, sich ein Quecksilberoxychlorid bildet, welches braun, krystallinisch und in Wasser unlöslich ist; in der Flüssigkeit finden sich geringe Mengen von Quecksilberchlorid gelöst.

Als Goepner Chlorkalk mit kleinen Mengen von Salzsäure und Schwefelsäure destillirte, erhielt er ein Destillat, in welchem er mit dieser Methode nur Chlor nachweisen konnte.

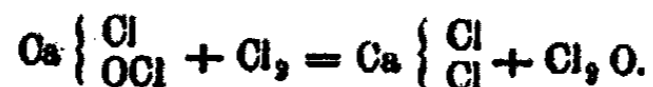
Hierzu muss ich Folgendes bemerken: Wässrige, chlorige Säure kann aus Chlorkalk mit der grössten Leichtigkeit vermittelt der Methode von Gay Lussac dargestellt werden. Professor Roscoe zeigt diesen Versuch jedes Jahr in seinen Vorlesungen, und unsere Praktikanten haben denselben hundertmal wiederholt. Man erhält ein vollkommen farbloses Destillat, welches stärkere bleichende Eigenschaften hat, als frisch bereitetes Chlorwasser. Diese Thatsachen beweisen zur Genüge, dass die Flüssigkeit unterchlorige Säure enthält.

Warum aber gelang es Goepner nicht, dieselbe darin nachzuweisen? Liegt die Schuld vielleicht an der analytischen Methode? Zur Entscheidung dieser Fragen habe ich Lösungen von Chlorkalk mit verdünnter Salpetersäure und Schwefelsäure destillirt und die Destillate mit Quecksilber geschüttelt. In jedem Falle erhielt ich eine reichliche Ausscheidung des braunen Oxychlorids, das alle die von Wolters beschriebenen Eigenschaften besass, und die Lösung enthielt stets eine kleine Menge von Quecksilberchlorid. Warum es Goepner nicht gelungen ist, diese so leicht eintretende Reaction zu erzielen, ist mir unerklärlich.

Als weiteren Grund für die Nichtexistenz eines Hypochlorides im Chlorkalk erwähnt Goepner Folgendes: Das Chlor, welches zur Bereitung des Chlorkalkes dient, enthält stets freie Salzsäure. Wird nun Chlorkalk wiederholt mit kleinen Mengen von Wasser ausgelaugt, so geht das so gebildete Calciumchlorid in die ersten Lösungen über, während in den späteren Calcium und Chlor in dem Verhältniss enthalten sind, wie die empirische Formel CaOCl_2 verlangt. Wie mir scheint, beweist dieses nur, dass bei Einwirkung von Chlor auf Kalk kein Gemenge von Calciumchlorid und Hypochlorid entsteht, sondern eine Verbindung, welche die Constitution $\text{Ca} \begin{Bmatrix} \text{Cl} \\ \text{OCl} \end{Bmatrix}$ hat, welche Formel bekanntlich zuerst von Odling aufgestellt worden ist.

Eine andere einfache Methode zur Darstellung von wässriger

unterchloriger Säure ist die, welche Williamson entdeckt hat¹⁾. Man suspendirt Calciumcarbonat in Wasser, leitet Chlor ein, bis das Salz sich gelöst hat, und destillirt. In diesem Falle bildet sich wohl zuerst obige Verbindung, welche dann durch Chlor folgendermassen zersetzt wird:



409. V. Mers und W. Weith: Vermischte Mittheilungen.

(Eingegangen am 19. December; verl. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

Wir theilen nachstehend einige Versuche mit, die allerdings zum Theil nicht abgeschlossen sind, da anderweitige Inanspruchnahme die eigene Durchführung verhinderte.

I. Diphenylamin und einige Derivate.

Durch eine Fabrik in Basel erhielten wir eine grössere Partie von Diphenylamin, was einige Versuche über diesen noch verhältnissmässig wenig studirten Körper veranlasste. Das technische Produkt enthielt etwas Anilin, bildete im Uebrigen eine fast weisse und grossblättrig krystallinische Masse. Durch Behandeln mit Salzsäure und mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Ligroin, wurde das Diphenylamin in blendend weissen, wie Naphtalin aussehenden Blättchen erhalten. Es roch, wenn kalt, nur schwach, beim Erwärmen dagegen deutlich nach Blumen. Nach früheren Angaben liegt der Schmelzpunkt des Diphenylamins bei 45°, unser Präparat schmolz constant bei 54°. Diese Verschiedenheit veranlasste eine Analyse, welche die völlige Reinheit unseres Körpers darthut. Gefunden 85.22 pCt. C und 6.58 pCt. H. Diphenylamin verlangt 85.20 C und 6.51 H.

Characteristisch verhält sich das Diphenylamin gegen concentrirte Schwefelsäure. Es löst sich beim Erhitzen zunächst farblos; bei höherer Temperatur wird die Flüssigkeit intensiv und sehr schön blau, schliesslich blaugrün.

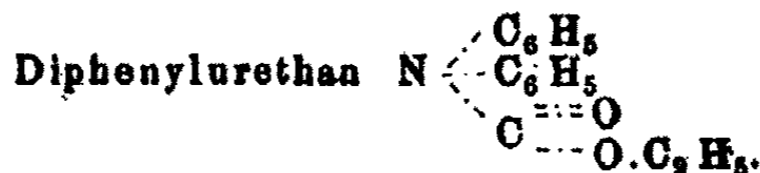


Wird eine Lösung von Diphenylamin in absolutem Benzol mit Chloracetyl versetzt, so erfolgt eine ganz merkliche Erwärmung; es entsteht eine körnig krystallinische Fällung, welche beim Erwärmen noch beträchtlich zunimmt, während die Flüssigkeit sich bräunt. Das eingedampfte Filtrat hinterliess einen röthlich gelben krystallinischen Rückstand, welcher durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Ligroin zunächst in mehr nadligen Formen, später jedoch in grossen

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 54, 188.

perlmutterglänzenden, keilförmig gestalteten, farblosen Tafeln erhalten wurde. Schmelzpunkt 99.5°.

Gefunden.	Berechnet.
79.80 pCt. C	79.62 pCt. C
6.38 - H	6.16 - H



Wir haben diese Verbindung durch Vermischen von Diphenylamin und Chlorkohlensäureäther in Benzollösung dargestellt. Die Flüssigkeit secernirt langsam in der Kälte, rascher beim Erhitzen, das Chlorhydrat des Diphenylamins. Das Filtrat hinterlässt eine krystallinische, doch sehr dunkle Masse. Die Substanz war auch durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Ligroin nicht farblos zu erhalten; die Entfärbung gelingt dagegen leicht durch Amylalkohol. Man erhält schliesslich sehr schöne, gewöhnlich central gestellte farblose Prismen. Wie die Verbrennung zweier verschiedener Präparate ergab, war die Substanz Diphenylurethan.

Gefunden.	Berechnet.
74.80 pCt. Kohlenstoff	74.69
6.34 - Wasserstoff	6.22.

Der Schmelzpunkt des Urethans ist variabel. Es schmilzt zunächst constant bei 72°; wenn es jedoch längere Zeit erhitzt worden, sinkt der Schmelzpunkt auf 66°. Wir hofften, aus dem Urethan durch Zersetzen mit Anilin Triphenylharnstoff zu gewinnen. Es erfolgt indessen, selbst bei längerem Sieden, keine Einwirkung. Durch überschüssige Salzsäure entsteht in der Anilidlösung ein Präcipitat, welches nach gehöriger Reinigung die charakteristischen Schmelzpunktverhältnisse und die Zusammensetzung des Diphenylurethans besass. Gefunden 74.84 pCt. C und 5.99 pCt. H.

Chlorkohlenoxyd wirkt auf gelöstes Diphenylamin leicht ein; dabei entsteht ein gut krystallisirender Körper, dessen Zusammensetzung jedoch eine andere war, wie die des erwarteten Tetraphenylharnstoffs.

Von Schwefelkohlenstoff wird das Diphenylamin bei 180—200° gar nicht, bei 270—280° noch kaum angegriffen. Es waren im letzteren Falle nur Spuren von Schwefelwasserstoff entstanden.

Sulfosäuren des Diphenylamins. Diphenylamin und concentrirte Schwefelsäure wirken bei der Temperatur des Wasserbades

kaum auf einander ein. Nach dem Neutralisiren mit Bariumcarbonat waren nur Spuren einer kolloidalen Bariumverbindung zu constatiren. Bei 150 — 170° (unter Anwendung von 6 Schwefelsäure auf 5 Diphenylamin) bildet sich eine zunächst braune, dann hellgrüne, glasige Masse, die beim Behandeln mit heissem Wasser noch viel unverändertes Diphenylamin hinterlässt. Die siedende Lösung wurde mit Bariumcarbonat neutralisirt, dann filtrirt und eingeengt. Beim Erkalten krystallisirten silberglänzende kleine Warzen, die aus feinen Blättchen bestehen; sie wurden durch Umkrystallisiren rein erhalten. Die letzten Mutterlaugen enthalten eine andere, sehr leicht lösliche Verbindung. Die vorerwähnten Blättchen lösen sich nur wenig in Wasser; sie erwiesen sich als das Bariumsalz einer Monosulfosäure des Diphenylamins $(C_{12}H_{10}NSO_3)_2Ba$.

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	45.57	45.49
Wasserstoff	3.28	3.16
Schwefel	10.25	10.11
Barium	21.48—21.64	21.64.

Bleisalz der Diphenylaminmonosulfosäure
 $(C_{12}H_{10}NSO_3)_2Pb$.

Aus dem Bariumsalz durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure und Neutralisiren der Sulfosäure durch Bleicarbonat dargestellt. Es ist in kaltem Wasser nur wenig löslich, krystallisirt in büschelig, bis kugelig gruppirten Nadeln. Das Auskrystallisiren hält Stunden an. Gefunden 29.58 pCt. Blei, berechnet für obige Formel 29.44 pCt.

Kaliumsalz $C_{12}H_{10}NSO_3K$ wurde aus dem Bariumsalz durch Pottasche bereitet und durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten. Es bildet weisse glänzende Blätter, welche sich in Wasser sehr leicht, in kaltem Weingeist nur spärlich lösen.

	Gefunden.	Berechnet.
Kalium	13.55 pCt.	13.64 pCt.

Diphenylaminsulfosäure wurde aus dem Bariumsalz durch die äquivalente Menge von Schwefelsäure frei gemacht; sie hinterblieb beim Verdunsten als weisse, blättrig-krystallinische Substanz, welche an der Luft zunächst oberflächlich, dann durch die Masse blau wurde und sich dann in Wasser mit prachtvoll blauer Farbe löste. Die Säure ist sonst sehr beständig; sie zerfällt durch salzsäurehaltiges Wasser erst oberhalb 200°, wobei hauptsächlich Diphenylamin und Schwefelsäure entstehen.

Bariumsalz der Disulfosäure $C_{12}H_8N(SO_3)_2Ba$. Diese Verbindung findet sich bei der Verarbeitung der Reactionsmasse von Diphenylamin und Schwefelsäure in den letzten Mutterlaugen. Die-

selben wurden mit Weingeist versetzt, das Abgeschiedene in wenig Wasser aufgenommen und über Schwefelsäure anschliessen gelassen. Man erhält hierbei warzige bis blumenkohlartige, cohärente, in Wasser sehr leicht lösliche Krystallmassen. Die Zusammensetzung der umkrystallisirten Substanz entsprach obiger Formel.

	Gefunden.	Berechnet.
Schwefel	13.75	13.79 pCt.
Barium	29.09 — 29.16	29.48 -

Gegen 200° entwickelt das Diphenylamin mit concentrirter Schwefelsäure sehr merklich Schwefeldioxyd. Die stark braune Masse löst sich nur zum geringsten Theil in Wasser. Die Lösung enthält Mono- und Disulfosäure, der braune Rückstand wird von Soda unter Brausen aufgenommen. Ueberschüssige Salzsäure veranlasst in der Sodalösung eine reichliche Fällung brauner Flocken. Die Sulfosäuren des Diphenylamins erleiden durch manche Oxydationsmittel charakteristische Färbungen. Kaliumchlorat erzeugt auch in starker Verdünnung eine intensiv violette Färbung. Wird eine schwach salzsaure Lösung mit Kaliumpermanganat versetzt, so entsteht eine lebhaft grüne Flüssigkeit, die allmählig grüne Flocken ausscheidet und schliesslich eine gelbe Farbe annimmt. Auffallend ist noch das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure. Während reines Diphenylamin dieselbe beim Erwärmen schön blau färbt, ertheilen ihr die Sulfosäuren, sowie deren Salze beim Erhitzen eine prächtige violette Färbung, von derselben Nuance, wie die Schwefelkohlenstofflösung des Jods.

II. Triphenylamin $N(C_6H_5)_3$.

α . Aus Anilin. Diese Base wird bekanntlich durch Brombenzol nicht angegriffen; es war jedoch zu erwarten, dass nach Ersetzung des Wasserstoffs durch ein Alkalimetall und derartige Steigerung der Affinitäten die Einführung von Phenyl gelingen würde. Man weiss, dass Kalium sich in Anilin löst. Die Wasserstoffentwicklung beginnt schon in der Kälte und wird beim Erhitzen sehr heftig. Dabei schäumt die Masse, wird roth und nach und nach dickflüssig. Dem Wasserstoff mischt sich, namentlich bei heftiger Reaction, etwas Ammoniak bei; dasselbe wurde unter Isolirung von Salmiak ausser Zweifel gestellt.¹⁾ Nach etwa einstündigem Erhitzen hat sich alles Kalium gelöst.

Das Kaliumanilin wird durch Brombenzol in der Kälte nicht afficirt, beim Erwärmen stellt sich die Reaction urplötzlich und sehr

¹⁾ Das Auftreten von Ammoniak hat nichts Auffallendes, wenn man berücksichtigt, dass auch bei der Fabrication von Anilin aus Nitrobenzol sogar viel Benzol und Ammoniak entstehen kann:



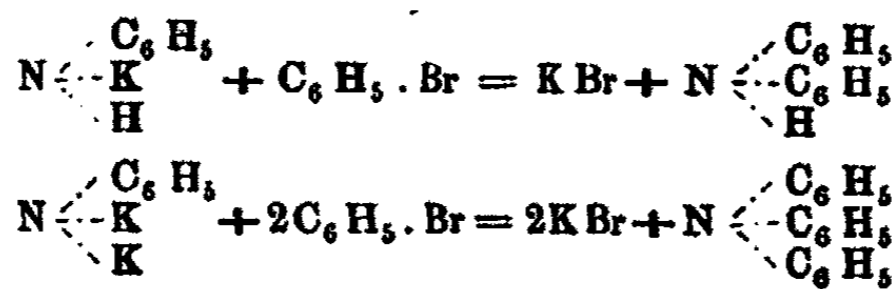
being ein. Man verfährt daher am Besten so, dass man das Brombenzol allmählig und unter Rückfluss zur erhitzten Mischung von Anilin und seinem Kaliumderivat treten lässt. Die Reaktionsmasse wurde, um Anilin und Brombenzol zu entfernen, mit verdünnter Salzsäure versetzt und gekocht; es hinterblieb ein dickes, dunkles Oel, welches nach der Trennung von der wässrigen Flüssigkeit getrocknet, dann destillirt wurde. Zunächst und zwar gegen 300° ging ein hellgelbes, dickflüssiges Oel über, später und offenbar bei viel höherer Temperatur folgte eine ziemlich stark gefärbte Flüssigkeit, welche beim Erkalten Krystalle absonderte. In der Retorte hinterblieb etwas kohlige Masse. Wir vermutheten in der ersten Fraction Diphenylamin, lösten sie daher in Benzol und sättigten mit trockenem Chlorwasserstoff. Hierbei entstand eine nicht unbedeutliche krystallinische Fällung; sie wurde mit Benzol ausgewaschen, mit Natronlauge digerirt, der Rückstand destillirt und aus Ligroin umkrystallisirt. Man erhielt so einen Körper von der Krystallform und überhaupt den Eigenschaften und Reaktionsverhältnissen des Diphenylamins. Die Analyse der Base ergab:

Gefunden.	Berechnet für N $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{H} \end{array}$
Kohlenstoff 85.17	85.20 pCt.
Wasserstoff 6.53	6.51 -

Die vorerwähnte hochsiedende Fraction wurde zunächst aus siedendem Alkohol, dann aus Ligroin umkrystallisirt. Die Verbrennung führte zur Formel des Triphenylamins

$\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{N}$ oder N $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	
Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff 88.41	88.16 pCt.
Wasserstoff 6.23	6.12 -

Es sei noch erwähnt, dass man viel mehr tertiäres, als secundäres Amin erhält. Das Entstehen dieser beiden Verbindungen beweist die Präexistenz von Mono und Dikaliumanilin:

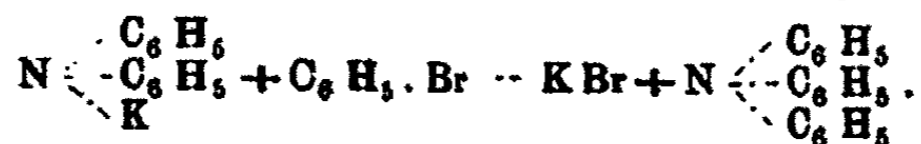


b. Aus Diphenylamin. Kalium löst sich in geschmolzenem überschüssigem Diphenylamin unter Wasserstoffentwicklung ziemlich

langsam auf; dabei wird ein Geruch nach Anilin ¹⁾ unverkennbar. Die Reaction war nach etwa 2 Stunden vollendet. Es hatten sich, noch in der Hitze, dunkle Massen ausgeschieden, in der Kälte wurde Alles fest. Das Reactionsprodukt wurde unter Anwendung von Brombenzol ganz ebenso, wie beim Anilin angegeben, auf Triphenylamin verarbeitet. Auch hier reagirt das Brombenzol plötzlich und sehr heftig. Das Produkt wurde behufs der Isolirung des Triphenylamins vom gebildeten Bromkalium abgegossen, dann direct destillirt. Zuerst ging das noch intacte Brombenzol und Diphenylamin über, die späteren Fractionen wurden separat aufgefangen. Sie bildeten eine ziemlich dunkel gefärbte, allmählig erstarrende Flüssigkeit, aus der durch Aufnehmen in heissem Weingeist und Anschliessenlassen Krystalle gewonnen wurden, die in jeder Beziehung dem aus Anilin erhaltenen Diphenylamin gleichen. Die Analyse ergab:

Gefunden.	Berechnet für C ₁₈ H ₁₅ N.
Kohlenstoff 87.94	88.16
Wasserstoff 6.15	6.12
Stickstoff 5.84	5.72
99.93	100.00.

Der Bildung des Triphenylamins geht offenbar die eines Kaliumdiphenylamins voraus; sie wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

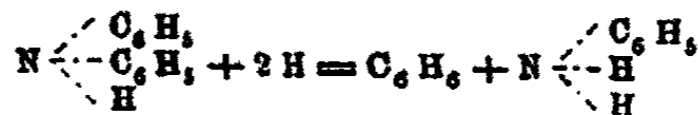


Die Einwirkung des Kaliums auf Diphenylamin geht ein wenig lässig vor sich, zweckmässiger wendet man eine Mischung von Anilin und Diphenylamin an. Das intacte Diphenylamin braucht man übrigens von der Triverbindung nicht durch Fractioniren zu trennen, da die Löslichkeit in Weingeist eine sehr verschiedene ist. Kaliumdiphenylamin bildet sich schon beim Sieden einer Benzollösung des Diphenylamins mit Kalium.

Unbequemer Weise ist jedoch das Brombenzol beim Siedepunkt des Benzols noch wirkungslos. Die Ausbeute an Triphenylamin war

¹⁾ Die Bildung von Anilin wurde übrigens durch directen Versuch bestätigt. Ein Theil der Reactionsmasse von Diphenylamin und Kalium wurde in salzsaures Wasser gegossen und die filtrirte Lösung mit Natronlauge destillirt. Mit den Wasserdämpfen ging ein farbloses Oel über, das den Siedepunkt (182°) und alle Eigenschaften des Anilins besass. Mit Chlorkalk sowie mit Kaliumbichromat gab es die bekannten Reactionen in charakteristischer Weise.

Diphenylamin verhält sich also gegen nascirenden Wasserstoff analog dem Anilin:



nicht sehr gross, sie betrug etwa das anderthalbfache vom Gewichte des angewandten Kaliums.

Das Triphenylamin löst sich nur wenig in kaltem, nicht sehr leicht in heissem Alkohol, ziemlich leicht in Benzol. Es krystallisiert aus heissem Weingeist in kleineren Schuppen, aus Ligroin dagegen in grossen wohlausgebildeten Krystallen; aus Aether erhält man es in prachtvollen, grossen, glasglänzenden, pyramidalen Formen. Herr Prof. Kenngott hatte die Güte, die Krystalle zu bestimmen. Er theilt uns Folgendes mit:

„Die Krystalle stellen als quadratische die Combination P.₁P.₂ dar, welche bis zum Verschwinden der Basisflächen einerseits und bis zu dicktafelartigen Krystallen P.₁P.₂ andererseits führt. Für die Pyramide fand ich durch directe Messungen der End- und Seitenkanten und der Combinationenkanten P₁/P₂ im Mittel den Endkantenwinkel = 102½° und den Seitenkantenwinkel = 124½°. Vielleicht gelingt es an andern Krystallen diese Werthe zu bestätigen oder bessere zu finden, für jetzt muss ich mich mit den angegebenen begnügen, trotzdem die Schwankungen bis 1° auf- und abwärts betragen.“

Der Schmelzpunkt der verschiedenen Präparate wurde übereinstimmend zu 127° gefunden.

Das Triphenylamin ist, wie zu erwarten, ohne basische Eigenschaften, seine Benzol-Lösung wird durch trockenen Chlorwasserstoff nicht gefällt, beim Verdunsten krystallisiert unveränderte Substanz. Selbst mit Pikrinsäure lieferte das tertiäre Amin keine Verbindung; die beiden Substanzen krystallisierten nach einander aus. Chloracetyl wirkt bei gewöhnlicher Temperatur auf eine Benzollösung des Triphenylamins nicht ein; auch bei 100° entsteht keine Salzsäure, wohl aber eine grünliche, flockige Substanz, wahrscheinlich ein Additionsprodukt. Das Triphenylamin löst sich schon in der Kälte in concentrirter Schwefelsäure und färbt dieselbe zunächst violett, später prachtvoll blau. Die Flüssigkeit wird in der Kälte nach einiger Zeit, rasch beim Erhitzen, missfarben. Eine Lösung des Triphenylamins in Eisessig zeigt diese Farben besonders schön. Durch Salpetersäure wird die Eisessiglösung prächtig grün gefärbt, bei mehr Salpetersäure gelb unter Abscheidung gelber Flocken.

III. Verhalten des Natriumäthylats beim Erhitzen.

Wir erwähnen beiläufig einer Beobachtung über das Verhalten des Natriumäthylats bei höherer Temperatur. Es war zu erwarten, dass das Natriumäthylat in Aethylen und Natriumhydrat zerfallen würde.



Der Versuch lieferte in der That Aethylen, welches als Aethylen-dibromür condensirt wurde. Dieses destillirte bei 129° ; eine Verbrennung ergab 12.51 pCt. C und 2.21 pCt. H, berechnet für $C_2H_4Br_2$, 12.76 und 2.13 pCt. Indessen ist die Reaction nicht so einfach, wie es hiernach scheinen würde. Das neben Aethylen gebildete Aetznatron wirkt auf einen Theil des noch intacten Natriumäthylats huminbildend ein (der Destillationsrückstand enthielt viel Kohle). Ein anderer Theil wird durch Natriumhydrat unter Wasserstoffbildung oxydirt, wobei Natriumacetat entsteht. Aus letzterem wurde mit Schwefelsäure Essigsäure abdestillirt, welche als solche durch Bereitung des Silbersalzes (gefunden 64.75, berechnet 64.66 pCt. Ag) und die üblichen Reactionen sicher nachgewiesen wurde.

IV. Einige Vorlesungsversuche.

Dem Vorgange anderer Chemiker folgend, theilen wir weiter einige Vorlesungsversuche mit, die, wenn auch vielleicht nicht sämmtlich neu, doch als solche jedenfalls nicht allgemein bekannt sind.

Man weisse, dass in manchen natürlichen Gruppen der Elemente die positive Natur mit dem Atomgewichte steigt, während andere Gruppen das umgekehrte Verhältniss zeigen. Die Alkalimetalle bilden eine Gruppe der ersteren Art, es darf u. A. nur an das Verhalten zu Wasser erinnert werden. Wanklyn¹⁾ hat gezeigt, dass blankes Natrium im trockenen Chlorstrom auch bei mässigem Erhitzen unverändert bleibt. Wie wir gefunden haben, entzündet sich das Kalium im Chlor schon in der Kälte, vorzüglich leicht, wenn der sich bildende Salzüberzug durch fortwährendes Schütteln abgelöst wird. Dem Brom gegenüber ist das Natrium auffallend indifferent. Es lässt sich ohne wesentliche Veränderung monate-, ja jahrelang in Brom aufbewahren. Auch beim Erhitzen auf 100° und sogar 200° wurde es nur schwach corrodirt. Nach achtstündigem Erhitzen auf die zuletzt genannte Temperatur war noch das meiste Natrium metallisch vorhanden. Kalium bietet einen auffallenden Gegensatz. Wird es in Brom eingeworfen, so erfolgt unter heftiger Explosion, welche häufig das Bromgefäss zertrümmert, eine sofortige Entzündung. Die energische Reaction darf nicht etwaigem Wassergehalt des Broms zugeschrieben werden. Brom, welches mit Natrium stundenlang auf 200° erhitzt worden war, verhielt sich genau so, wie wir eben schildert haben.

Auch gegenüber dem Jod verhalten sich Kalium und Natrium ganz verschieden. Natrium lässt sich ohne wesentliche Reaction mit Jod zusammenschmelzen, während Kalium beim Erhitzen damit explodirt und in Feuerfarben zerfliegt.

¹⁾ Zeitschrift für Chemie. N. F. VI, 84.

Der chemische Unterschied des Natriums und Kaliums verläugnet sich auch nicht organischen Substanzen gegenüber. Wir haben in den vorausgegangenen Notizen der energischen Einwirkung von Kalium auf Anilin gedacht; Natrium bleibt selbst in siedendem Anilin völlig blank und entwickelt, indem die Rinden sich ablösen, den schönsten metallischen Glanz. Versuche von Abeljanz haben gezeigt, dass Kalium und Natrium auch gegenüber andern organischen Substanzen, z. B. dem Benzol, Toluol u. s. w., sich durchaus verschieden verhalten. Es dürfte von Interesse sein, die Reactionsunterschiede auch der selteneren Alkalimetalle vergleichsweise zu studiren.

Characteristische und zur experimentellen Vorführung geeignete Unterschiede gegenüber den Halogenen bieten auch die Elemente der Phosphorgruppe. Es ist bekannt, dass gewöhnlicher Phosphor in einer Chloratmosphäre schon in derben Stücken, Arsen und Antimon bloß als Pulver, aber leicht, Wismuth nur schwer sich entzünden. — Wirft man gewöhnlichen Phosphor in ein Probirglas mit Brom, so erfolgt Feuerentwicklung, und wird der Phosphor, unter lebhafter Detonation brennend, fortgeschleudert. Arsen brennt auf Brom ruhig ab. Antimon entzündet sich mit Brom und schmilzt. Die glühenden Metallkugeln fahren theils auf der Flüssigkeit herum, theils im Zickzack durch dieselbe (analog dem Wassertropfen beim Leidenfrost'schen Versuch) Wismuth reagirt, wenn auch theilweise Entzündung erfolgt, relativ sehr träge.

Wir wollen noch erwähnen, dass rother Phosphor mit Brom sich entzündet und ruhig abbrennt. Es dürfte diese mässige Reaction im Vergleich mit derjenigen des gewöhnlichen Phosphors geeignet sein, um den Einfluss der Allotropie auf die Affinitätsgrösse zu demonstrieren.

Die Bildung vom Bromwasserstoff aus seinen Elementen bei höherer Temperatur wird sehr leicht ersichtlich, wenn man über Brom gegangenen Wasserstoff anzündet. Es entstehen reichlich dicke Dämpfe von Bromwasserstoff, die sich durch Lacomuspapier leicht als solche constatiren lassen. Denselben ist indessen stets noch etwas freies Brom beigemischt.

Borsäure ist bekanntlich characterisirt durch die grüne Flamme ihrer Mischung mit Alkohol und Schwefelsäure. Zum Vorlesungsversuch besonders geeignet gestaltet sich die Reaction, wenn man sie nicht, wie üblich, in einer Porzellanschale, sondern im Kolben vornimmt. Man bringt in einen etwa halbliterigen Kolben nicht zu wenig Borsäure mit Alkohol und viel concentrirter Schwefelsäure zusammen und erhitzt bei aufgesetzter, mässig weiter, nicht zu langer Steigröhre zum Sieden.

Die entweichenden Dämpfe brennen mit zwar grüner, doch nicht reiner Flamme. Bei richtig temperirtem Sieden hebt sich indessen die Flamme als flackerndes Feuer vom Steigrohr ab und repräsentirt nun die ganz reine Borsäurereaction.

Es ist bekannt, dass schwache chemische Affinitäten durch mechanische Kräfte überwunden werden können. Diese Thatsache lässt sich in eleganter Weise durch eine schwach essigsaure Cyaninlösung darthun. Führt man in die Flüssigkeit Seide ein, so findet Zersetzung statt; die völlig farblose essigsaure Verbindung zerfällt, und die Faser färbt sich durch Flächenanziehung prächtig blau.

Auch zum experimentellen Beweis der Thatsache, dass bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Körper es sind, die sich in wässriger Lösung befinden (Erklärung der abnormen Löslichkeit z. B. des Glaubersalzes) ist das Cyanin sehr geeignet. Eine schwach saure, also absolut farblose Cyaninlösung färbt sich, wie bereits Schönbein gezeigt hat, unter Zerfall in Säure und Cyanin, durch Erhitzen prachtvoll blau. Beim Erkalten nimmt die Intensität der Färbung ab, und die Flüssigkeit wird schliesslich wieder völlig farblos.

Zürich, Universitätslaboratorium, December 1873.

410. E. Linnemann: Beiträge zur Feststellung der Lagerungsformel der Allylverbindungen und der Acrylsäure.

(Eingegangen am 19. Decbr.; vorgetr. in der Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

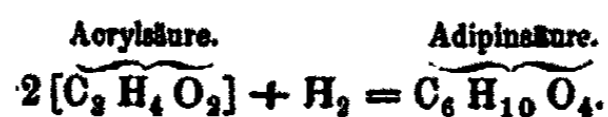
Erste Abtheilung.

Verhalten der Acrylsäure gegen aus saurer Lösung nascirenden Wasserstoff und gegen Oxydationsmittel.

Die Thatsache, dass die Acrylsäure beim Behandeln mit Natriumamalgam durch directe additionelle Aufnahme von einem Molekül Wasserstoff in Propionsäure übergeht, ist für die Feststellung der Natur des Anfangsgliedes der Acrylsäurereihe von einiger Wichtigkeit.

Von grösserem Werthe wäre es gewesen, wenn sich bei der Acrylsäure die sogenannte „Pinakonreaction“ vollzogen hätte, d. h. wenn zwei Moleküle Acrylsäure sich mit einem Molekül Wasserstoff zu verbinden im Stande wären.

Hier müsste eine Säure von der Zusammensetzung der Adipinsäure entstehen:



Da zwei Adipinsäuren bekannt sind, welche beide synthetisch erhalten wurden, sodass man annehmen darf, die eine von beiden

enthalte zweimal die Methylgruppe, die andere aber gar nicht, so wäre, falls die eine oder andere Adipinsäure unter diesen Umständen aus Acrylsäure darzustellen gewesen, ein gewichtiger Rückschluss auf die Lagerungsformel der Acrylsäure möglich geworden.

Da ich früher die Beobachtung gemacht, dass sich die Pinakonreaction besonders gerne in saurer Lösung vollzieht, so zog ich es vor, den Wasserstoff diesmal in saurer Lösung auf Acrylsäure einwirken zu lassen. Da ferner nach den Mittheilungen von Caspary und Tollens¹⁾ beim Behandeln von Dibrompropionsäure mit Zink und Schwefelsäure Acrylsäure erhalten wurde, dieselbe sich somit bei gewöhnlicher Temperatur in saurer Lösung nur schwierig mit Wasserstoff zu verbinden versprach, so schien es zweckmässig, die Einwirkung bei etwas erhöhter Temperatur vor sich gehen zu lassen.

Als ich eine Lösung von acrylsaurem Natron in einer am Rückflusskühler befindlichen Retorte durch 15 Stunden im kochenden Wasserbade mit Zink und Schwefelsäure behandelte, derart, dass durch stets erneuerten Zusatz kleiner Mengen von Schwefelsäure eine fortwährende schwache Gasentwicklung unterhalten wurde, hatte ich vollständigen Erfolg.

Unter diesen Umständen wurde zwar keine nachweisbare Menge von Adipinsäure gebildet; aber die in Anwendung gebrachte Acrylsäure war so vollständig in Propionsäure übergegangen, dass keine unveränderte Acrylsäure mehr nachgewiesen werden konnte.

Ehe ich zur näheren Beschreibung der erhaltenen Propionsäure, welche übrigens sich als völlig identisch mit der Propionsäure aus Propylalkohol erwies, übergehe, muss ich einige Angaben über die Gewinnung des in Verwendung gekommenen acrylsauren Natrons machen.

Für meine noch nicht beendete Untersuchung der Acrylsäure dient als Rohmaterial ein Natronsalz, welches durch Oxydation einer wässrigen Acrolöslösung mit Silberoxyd erhalten ist. Dieses rohe Natronsalz, welches alle bei genannter Oxydation entstehende Säuren einschliesst, enthält unter Anderem auch ein ausserordentlich zerfliessliches, selbst in kaltem absolutem Alkohol sehr leicht lösliches, beim Verdunsten der alkoholischen Lösung als „Schmiere“ bleibendes Natronsalz. Um dieses Salz zu isoliren, muss das rohe Natronsalz wiederholt mit beträchtlichen Mengen von kaltem absolutem Alkohole ausgezogen werden. Hierbei löst sich nun auch eine geringe Menge eines in kaltem absolutem Alkohol nur schwer löslichen Salzes mit auf, welches beim Verdunsten der alkoholischen Lösung sich successive ausscheidet und dann durch wiederholtes Waschen mit kleineren Mengen absoluten Alkohole rein erhalten werden kann.

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm. CLXVII, Heft 2—3, S. 255.

Dieses Salz hat die Zusammensetzung des acrylsauren Natrons und alle Eigenschaften, wie solche in neuerer Zeit für dasselbe aus den Mittheilungen von Wislicenus¹⁾ und Anderen bekannt geworden.

Dieses Salz diene zu den nachfolgenden Versuchen, und es sei deshalb etwas näher beschrieben.

Aus mikroskopischen, linsenförmigen Nadelchen bestehend, zerfließt es an mässig trockener Luft nicht, wohl aber an feuchter Luft, oder unter eine Glocke neben Wasser gestellt. Es stellt eine weisse, leichte, lockere Salzmasse dar, deren wässrige Lösung fast farblos ist und nur einen Stich in's Gelbliche besitzt. Die kochend heiss vollkommen gesättigte wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer Gallerte, in der unter dem Mikroskope keine bestimmten Formen erkannt werden können. In kaltem absolutem 99procentigem Alkohole ist das Salz nur wenig auflöslich, und eine kochend bereitete Lösung scheidet beim Erkalten Nichts aus. Es ist also dieses Salz in kochendem 99procentigem Alkohol kaum merklich löslicher, als in kaltem. Verdünnterer Weingeist löst es zwar reichlicher, 80procentiger Weingeist sogar sehr leicht; aber auch hier tritt für keinen Concentrationsgrad die Erscheinung ein, dass beim Erkalten kochend bereiteter Lösungen Etwas krystallisirt. Verdunstet man eine Lösung des Salzes in 80procentigem Weingeiste auf dem Wasserbade, bis sich auf dem zurückbleibenden Syrup ein Häutchen zeigt, so erstarrt der erkaltete Syrup beim Berühren sofort krystallinisch. Unter dem Mikroskope zeigen sich alsdann zu Gruppen vereinigte haar- und linsenförmige Nadeln.

Dieses Natronsalz ändert bei 250° C. sein Ansehen noch nicht; stärker erhitzt, entlässt es aber zunächst etwas saure Dämpfe, bläht sich auf, wird grau und zersetzt sich dann unter theilweisem Schmelzen und unter starker Verkohlung und Aufblähen, indem brenzliche Produkte abdestilliren.

Das Salz ist also ohne Zersetzung nicht schmelzbar. Mit trockener gasförmiger Jodwasserstoffsäure behandelt, entsteht β -Jodpropionsäure, wie schon Wislicenus²⁾ als charakteristisches Kennzeichen für acrylsaures Natron angegeben. Die gebildete Jodpropionsäure kann durch Schütteln mit Aether und Verdunsten der Lösung leicht erhalten werden.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz, gegläht und mit Schwefelsäure abgeraucht, enthielt 24.01 pCt. Na, insofern 0.2745 Gramm Salz 0.2035 Grm. Na₂SO₄ lieferten; das acrylsaure Natron enthält 24.47 pCt. Na.

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm. Bd. CLXVI, Heft 1, S. 2, 24.

²⁾ Ann. Chem. u. Pharm. Bd. CLXVI, Heft 1, S. 1--2.

Es geht hieraus zur Genüge hervor, dass das hier beschriebene Natronsalz identisch ist mit dem acrylsauren Natron, wie es von Wislicenus und Anderen seither beschrieben wurde. Erwähnen will ich noch, dass es sich auch gegen Metallsalze wie das acrylsaure Natron verhielt.

Ob die in diesem Natronsalze enthaltene Acrylsäure in jeder Beziehung identisch ist mit der bei 139.78° C. siedenden und bei $+7^{\circ}$ C. bis $+8^{\circ}$ C. schmelzenden, von mir bereits kurz beschriebenen¹⁾ Acrylsäure, kann ich heute, nach gerade an den Natronsalzen beobachteten und noch nicht erklärten Unterschieden, noch nicht entscheiden.

Es schien deshalb aber auch erforderlich, die Genesis des zu den nachfolgenden Versuchen verwendeten Natronsalzes so ausführlich mitzutheilen.

Die Salze der Propionsäure sind in der letzten Zeit so gut untersucht worden und ihre Eigenschaften so wesentlich verschieden von den Eigenschaften der acrylsauren Salze, dass es mir möglich war, die nachfolgende Untersuchung mit nur 5 Grm. des oben beschriebenen acrylsauren Natrons durchzuführen.

Nachdem das acrylsaure Natron fünfzehn Stunden in Eingangs erwähnter Weise der Wirkung des nascirenden Wasserstoffes ausgesetzt gewesen, wurde mit Schwefelsäure übersättigt, bis zur Krystallisationsfähigkeit des Destillationsrückstandes abdestillirt und die Mutterlauge, sowie das Auskrystallisirte wiederholt unter Zusatz von Wasser destillirt, so lange bis die saure Reaction des Uebergehenden nur noch sehr schwach war.

Der Destillationsrückstand enthielt, wie schon erwähnt, keine Adipinsäure oder sonst eine isolirbare organische Substanz.

Das mit Soda neutralisirte und zur Trockne gebrachte saure Destillat wurde mit absolutem, 99 volumprocentigem Alkohol ausgekocht. Hierbei blieb ein Rückstand, welchem von 80 procentigem Weingeist nur noch Spuren entzogen wurden, die nicht als acrylsaures Natron erkannt werden konnten. Der Rückstand bestand aus schwefelsaurem und kohlen-saurem Natron, sowie kohlen-saurem Zink.

Die in absolutem Alkohol kochend bereitete Lösung des erhaltenen Natronsalzes liess beim Erkalten einen Theil des Salzes auskrystallisiren. Die Mutterlauge enthielt nur noch Salz, welches mit dem auskrystallisirten vollkommen gleiche Eigenschaften besass. Keine nachweisbare Menge des in absolutem Alkohol schwer löslichen acrylsauren Natrons war aufzufinden.

Das auskrystallisirte und das in der Mutterlauge befindliche Salz, zusammen etwas über 2 Grm. betragend, hatten völlig die Eigen-

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm. Bd. CLXIII, 95.

schaften des propionsauren Natrons, wie ich mich durch einen genauen Vergleich dieses Salzes mit reinem, aus der früher beschriebenen ¹⁾ Propionsäure dargestelltem Natronsalze überzeugt habe.

Aus der heiss gesättigten Lösung in absolutem Alkohol fällt das Salz in Form eines sandigen Pulvers aus, welches unter dem Mikroskope vereinzelte Nadeln oder linsenförmige Gebilde zeigt. Auch die beim Verdunsten der alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade bleibende weisse, glänzende Salzmasse und der beim Verdunsten der alkoholischen Lösung über Schwefelsäure bleibende Rückstand zeigen ähnliche mikroskopische Beschaffenheit. Die linsenförmigen Nadeln sind hier jedoch vorzugsweise zu Kugeln vereinigt. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure vereinigen sich diese Nadeln zu Dendriten.

Das Salz zerfliesst an feuchter Luft oder neben Wasser unter eine Glocke gestellt rasch, wird jedoch an trockner Luft ebenso rasch wieder fest.

Beim Erhitzen schmilzt das durch Schmelzen zuvor völlig entwässerte Salz bei 230° C. noch nicht, bei höherer Temperatur jedoch ohne Zersetzung zu einer fast farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer faserig krystallinischen, seidenglänzenden, leicht zerreiblichen Masse erstarrt. Nur bei sehr starkem Erhitzen des geschmolzenen Salzes findet etwas Verkohlungs statt.

Das reine propionsaure Natron verhält sich in allen Stücken ganz gleich.

Die Löslichkeit in kochendem absolutem Alkohol ergab sich, wie folgt:

27.6485 Grm. kochend bereiteter Lösung des zuvor geschmolzenen Salzes liessen beim Abkühlen 0.2565 (bei 100° C. getrocknetes) Salz auskrystallisiren. Die bei +20° C. filtrirte Mutterlauge enthielt auf 22.549 Grm. Lösung 0.5220 Grm. Salz.

1 Theil Salz erfordert 30 Theile kochenden absoluten Alkohol.

1 Theil Salz erfordert 42 Theile absoluten Alkohol von +20° C.; 28 pCt. des Salzes fallen beim Abkühlen aus.

Ein Gegenversuch mit reinem propionsaurem Natron ergab, insofern:

11.8275 Grm. kochend filtrirter Lösung 0.332 Grm. Salz hinterliessen und 12.5 Grm. kochend bereiteter Lösung 0.1185 Grm. beim Abkühlen fallen liessen, dass: 1 Theil Salz 34 Theile kochenden absoluten Alkohol erfordert, und dass circa 28 pCt. des Gelösten beim Erkalten auskrystallisiren.

Diese Zahlen stimmen in Anbetracht der Versuchsfehler, die nicht zu umgehen sind, gut überein.

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm. Bd. CLXI, 216.

Das zweimal aus kochendem absolutem Alkohol umkrystallisirte und über Schwefelsäure getrocknete Salz enthielt 28.43 pCt. Na, insofern 0.1745 Grm. Salz 0.1816 Grm. geschmolzenes Na_2SO_4 lieferten. Propionsaures Natron verlangt 23.95 pCt. Na.

Das beschriebene Natronsalz lieferte beim Behandeln mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure keine Jodpropionsäure, was als Beweis für die Abwesenheit jeder Spur von Acrylsäure dienen kann.

Nachdem so die Ueberzeugung gewonnen war, dass das untersuchte Natronsalz von dem ursprünglich in Anwendung gekommenen acrylsauren Natron verschieden war, und sich als propionsaures Natron erweisen hätte, wurde aus dem Natronsalze die Säure wieder mit Schwefelsäure abgeschieden und in das für die Propionsäure so bezeichnende basische Bleisalz übergeführt.

Ich habe dieses Salz früher beschrieben ¹⁾ und auch den Weg angegeben, wie man es darstellt. Es charakterisirt sich dadurch, dass es in kaltem Wasser leicht löslich ist, und dass die kalt gesättigte Lösung beim Kochen das Salz fast vollständig wieder ausfallen lässt.

Indem ich mit der aus Acrylsäure gewonnenen Propionsäure ganz so, wie früher beschrieben, verfuhr, erhielt ich auch ganz das gleiche Resultat.

Das erhaltene in kochendem Wasser unlösliche und heiß abfiltrirte Bleisalz enthielt nach dem Trocknen über Schwefelsäure 77.2 pCt. Pb, insofern 0.4010 Grm. Salz nach dem Abglühen mit Salpetersäure 0.3339 Grm. geschmolzenes Bleioxyd lieferten. Die früher von mir angegebene Formel des basisch propionsauren Bleies verlangt 74.2 pCt. Pb. Ich habe mich jedoch seither überzeugt, dass es schwer ist, das Salz von constantem Bleigehalte zu gewinnen, ohne dass dies auf seine hauptsächlichsten Eigenschaften, die Löslichkeit in kaltem und die Schwerlöslichkeit in kochendem Wasser, einen Einfluss hätte.

Aus dem so abgeschiedenen basischen Bleisalze wurde nun mittelst Schwefelwasserstoff die Säure abermals in Freiheit gesetzt und durch längeres Kochen mit überschüssigem Silberoxyd in das Silbersalz übergeführt.

Dieses wurde nach dem Krystallisiren ganz vom gewöhnlichen Ansehen eines sehr reinen propionsauren Silbers erhalten; Eigenschaften und Zusammensetzung stimmten gleichfalls überein.

Das Salz b war aus der Mutterlauge von Salz a erhalten. Zur Verbrennung diente der Rest beider Salze. Die Silberbestimmung wurde durch Erhitzung vorgenommen, wobei das Salz ohne Verpuffung zusammensinterte und sich zersetzte.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab:

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm. Bd. CLXI, 228.

- a) 0.2102 Grm. Salz hinterliessen 0.1257 Grm. Ag,
 b) 0.1540 Grm. - 0.0920 Grm. Ag,
 a + b) 0.5155 Grm. gaben 0.3700 Grm. CO₂ u. 0.1330 Grm. H₂O.

Berechnet.		Gefunden.
C . . . 19.88	a + b)	. . . 19.57
H . . . 2.76		. . . 2.86
Ag . . . 59.66	a)	. . . 59.80
	b)	. . . 59.74.

Die Löslichkeitsbestimmung wurde so ausgeführt, dass das mit wenig Wasser fein zerriebene Salz unter häufigem Umschütteln 24 Stunden in verkorkten Gefässen stehen blieb. Nach dem Abfiltriren wurde der Silbergehalt als Chlorsilber bestimmt. Bei einer neuerlichen Controlbestimmung mit synthetisch dargestelltem propionsaurem Silber wurde geradeso verfahren.

I. Aus Acrylsäure erhaltenes propionsaures Silber:

12.2030 Grm. bei + 23° C. gesättigte Lösung gaben 0.0753 Grm. Ag Cl.

1 Thl. propions. Silber erfordert bei + 24° C. 118 Thl. Wasser.

II. Synthetisch dargestelltes propionsaures Silber (aus reiner Propionsäure)¹⁾:

29.0200 Gramm bei + 24° C. gesättigte Lösung gaben 0.1991 Grm. Ag Cl.

1 Thl. propions. Silber erfordert bei + 24° C. 115 Thl. Wasser.

Früher wurde gefunden²⁾:

1 Thl. propions. Silber erfordert bei + 18° C. 119 Thl. Wasser.

Diese Zahlen stimmen innerhalb der Genauigkeitsgrenzen derartigen Bestimmungen hinreichend überein.

Noch soll bemerkt werden, dass das reine acrylsaure Silber nach meinen Beobachtungen bei + 15° C. circa 100 Theile Wasser zur Lösung erfordert, also nicht ganz unbeträchtlich löslicher ist.

Aus den vorliegenden Versuchen geht mit Sicherheit hervor:

- I. „Dass die auf die Temperatur des kochenden Wasserbades gebrachte Acrylsäure beim Behandeln mit Schwefelsäure und Zink bis auf die kleinste Menge ein Molekül Wasserstoff aufnimmt.“

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm. Bd. CLXI, 221.

²⁾ Ann. Chem. u. Pharm. Bd. CLXI, 222.

II. „Dass die so aus Acrylsäure entstehende Propionsäure in jeder Beziehung identisch ist mit der bis jetzt bekannten normalen Propionsäure.“

Wenn demnach Caspary und Tollens¹⁾ am Schlusse ihrer Untersuchung über die „ β -Brompropionsäure und deren Umwandlung in Acrylsäure“ zu dem Endresultate kommen: „Mit Zink und Schwefelsäure geht die Acrylsäure nicht in Propionsäure über“, so hat dies nur seine Gültigkeit für „kurze Berührung bei mittlerer Temperatur“.

Ob indessen die Acrylsäure selbst bei mittlerer Temperatur nicht dennoch durch das genannte Hydrogenisationsmittel in Propionsäure übergeführt wird, wenn die Berührung nur hinreichend lange andauert, hat der Versuch bis jetzt noch nicht entschieden. Diese Frage ist vor der Hand noch offen.

Die Bildung der Propionsäure, einer einmal die Methylgruppe enthaltenden Substanz, aus Acrylsäure und nasirendem Wasserstoffe ist für die Lagerungsformel letzterer Säure nicht ohne Bedeutung.

Zunächst wird die Acrylsäure durch diese Reaction genau in dieselbe Beziehung zur Propionsäure gebracht, wie diese sich zwischen Crotonsäure und normaler Buttersäure ergab. Man wird verführt, aus Analogie zu schliessen, die Acrylsäure enthalte die Methylgruppe.

Für die Annahme der Präexistenz der Methylgruppe in der Acrylsäure sprachen denn auch die bis jetzt vorliegenden Angaben über die Oxydationsprodukte der Acrylsäure.

Redtenbacher²⁾ giebt an, dass aus der Acrylsäure nicht nur bei Oxydation mit Salpetersäure, sondern auch durch andere energische Oxydationsmittel, ja schon beim langen Stehen mit wässerigem Kali, „Essigsäure und Ameisensäure“, respective die Oxydationsprodukte letzterer, entstehen.

Wenn das Nichtauftreten der Essigsäure bei Oxydation des Allylalkohols³⁾, des Jodallyls⁴⁾ und des Acroléins⁵⁾ als Beweis dafür dient, dass die genannten Allylderivate die Methylgruppe nicht enthalten, so musste das Auftreten von Essigsäure bei Oxydation der Acrylsäure ebenso entscheidend für Präexistenz der Methylgruppe in der Acrylsäure sprechen.

Da Redtenbacher der Oxydation der Acrylsäure mit Salpetersäure erwähnt, von der Chromsäure als Oxydationsmittel speciell nicht

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm. Bd. CLXVII, Heft 2-8, 257.

²⁾ Ann. Chem. u. Pharm. XLVII, S. 84.

³⁾ Ann. Chem. u. Pharm. CLIX, 101. Rinne u. Tollens.

⁴⁾ Diese Ber. VI, No. 6-7, S. 388. Kekulé.

⁵⁾ Ann. Chem. u. Pharm. Splbd. II. Claus.

spricht und gerade das Verhalten der Allylderivate gegen Chromsäure entscheidend war, so untersuchte ich zunächst das Verhalten der Acrylsäure gegen Chromsäure.

1) Oxydation des acrylsauren Natrons durch Chromsäure.

a) 2 Grm. des oben beschriebenen acrylsauren Natrons, 5 Grm. saures chromsaures Kali, 10 Grm. concentrirte Schwefelsäure und 100 Grm. Wasser wurden $1\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die Lösung färbte sich nur langsam grün, die Oxydation erfolgte schwierig. Man setzte nun Wasser zu, destillirte die flüchtige Säure ab, kochte das saure Destillat anhaltend mit überschüssigem Silberoxyd, um vorhandene Ameisensäure zu zerstören, filtrirte ab und brachte das Silbersalz zur Krystallisation. Es wurde ein beim Erhitzen verpuffendes Salz erhalten, welches nichts Anderes als „reines acrylsaures Silber“ war.

1. 0.1890 Grm. hinterliessen 0.1135 Grm. Ag = 60.05 pCt. Ag,

2. 0.1350 Grm. 0.0810 Grm. Ag = 60.00 pCt. Ag;

acrylsaures Silber verlangt 60.33 pCt. Ag.

Die flüchtige Säure war also im vorliegenden Falle noch unveränderte Acrylsäure. Essigsäure hätte sich höchstens etwa noch in der Mutterlauge des analysirten Silbersalzes vorfinden können. Es wurde deshalb diese Mutterlauge bei einem zweiten Versuche, der angestellt wurde, um etwa gebildete Essigsäure möglichst von der noch unzersetzten Acrylsäure zu trennen, mit verarbeitet.

b) 4 Grm. acrylsaures Natron, 10 Grm. saures chromsaures Kali, 20 Grm. concentrirte Schwefelsäure und 100 Grm. Wasser wurden eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Diesmal färbte sich die Chromsäurelösung bei stärkerer Concentration etwas rascher grün, dennoch war ein nicht unbedeutlicher Theil der Acrylsäure unoxydirt geblieben. Die erhaltene flüchtige Säure wurde wieder zunächst mit überschüssigem Silberoxyd gekocht, hierauf die Silbersalzlösung mit Soda gefällt, das Ganze zur Trockne verdampft und mit etwas kochendem absolutem Alkohol ausgezogen. Wäre unter dem Verdunstungsrückstande essigsaures Natron gewesen, so hätte dies nun vorzugsweise in Lösung gehen müssen, und ein aus dem Gelösten bereitetes Silbersalz hätte mehr oder weniger den Silbergehalt des essigsauren Silbers zeigen müssen. Es wurden also sowohl aus dem in kochendem absolutem Alkohol Gelösten, wie aus dem darin unlöslichen Rückstande, Silbersalze bereitet. Beide erwiesen sich als reines acrylsaures Silber, und somit war die Gegenwart der Essigsäure bestimmt ausgeschlossen. Das Silbersalz aus dem in Alkohol gelösten Natronsalze enthielt 60.29 pCt. Ag, insofern 0.2015 Grm. Salz 0.1215 Grm. Ag hinterliessen; das andere Silbersalz

enthielt 60.02 pCt. Ag, insofern 0.1770 Grm. Salz 0.1065 Grm. Ag hinterliessen. Das acrylsäure Silber verlangt 60.33 pCt. Ag.

Aus diesen Versuchen folgt:

- I. „Die Acrylsäure wird nur schwierig von Chromsäure oxydirt.“
- II. „Die Acrylsäure liefert bei Oxydation mit Chromsäure keine Essigsäure.“
- III. „Die Acrylsäure wird auch bei längerem Kochen mit überschüssigem Silberoxyd nicht, oder kaum merklich oxydirt; gewiss entsteht dabei aber keine Essigsäure.“

Angesichts dieser Erfahrungen war es nun geboten, das Verhalten der Acrylsäure nicht nur gegen Salpetersäure, sondern auch gegen Kali zu kontrolliren. Das verwendete acrylsäure Natron war dasselbe, welches zu allen anderen Versuchen diente.

2) Oxydation der Acrylsäure mittelst Salpetersäure.

Vermischt man 3 Grm. acrylsäures Natron mit 10 C.C. rauchender Salpetersäure, so findet bei gewöhnlicher Temperatur kaum bemerkbare Einwirkung statt. Erhitzt man jedoch nur gelinde, so tritt plötzlich eine heftige Reaction ein, die indessen bald verlaufen ist. Mit dieser Reaction ist die eigentliche Oxydation der Acrylsäure auch beendet, und hat man nur noch nöthig, einigemal gelinde zu erwärmen, um etwas nachzuhelfen. Die ganze Reaction wurde am Rückflusskühler bei guter Kühlung vorgenommen. Um etwa vorhandene flüchtige Säure zu erhalten, wurde nun mit Wasser versetzt und so lang abdestillirt, bis der Destillationsrückstand von Neuem salpetrige Säure zu entwickeln anfing. Das schwach saure Destillat wurde mit überschüssigem Silberoxyd gekocht, worauf aus der ziemlich stark eingeengten Silberlösung ein in kleinen, isolirten, glänzenden, gelblich-weissen Nadeln anschliessendes Salz, aber nur in geringer Menge erhalten werden konnte. Es stellte sich als salpetrigsaures Silber heraus.

Im sauren Destillate war somit weder unveränderte Acrylsäure, noch eine flüchtige Fettsäure vorhanden.

Das eigentliche in reichlicher Menge vorhandene Oxydationsprodukt der Acrylsäure ist im Destillationsrückstande. Neutralisirt man diesen theilweise mit Kali, so erhält man mit essigsaurem Silber, essigsaurem Blei, essigsaurem Kupfer, Baryt und Kalk amorphe Niederschläge. Der Silberniederschlag färbt sich sehr leicht braun am Lichte, und aus einem derartig bereits verändertem Niederschlage wurde durch Schwefelwasserstoff eine syrupartige, nicht flüchtige, in Alkohol leicht lösliche Säure abgeschieden. Noch muss bemerkt werden, dass, wenn man den noch nicht neutralisirten Destillationsrückstand mit salpetrigsaurem Silber versetzt, ein weisser Niederschlag

erhalten wird, der sich als oxalsaures Silber erwies; die Menge desselben war jedoch äusserst gering.

Ich werde auf das Hauptoxydationsprodukt der Acrylsäure durch Salpetersäure bei einer späteren Gelegenheit zurückkommen; so viel ergibt sich aber aus den vorstehenden Versuchen zur Zeit bereits als sicher, dass:

„Die Acrylsäure durch erwärmte concentrirte Salpetersäure leicht oxydirt wird, und dass dabei keine Essigsäure entsteht.“

3) Verhalten des acrylsauren Natrons gegen wässriges und schmelzendes Kali.

Nach Redtenbacher wird die Acrylsäure bei längerem Stehen mit wässrigem Kali durch den Sauerstoff der Luft leicht zu Essigsäure und Ameisensäure oxydirt.

Von der Meinung ausgehend, dass recht günstige Bedingungen für eine solche Oxydation obwalteten, erwärmte ich 3 Grm. acrylsaures Natron 10 Stunden lang mit 10 Grm. Kali und 50 Grm. Wasser auf dem kochenden Wasserbade in flacher Schale an offener Luft. Während dieser Zeit wurde das abdunstende Wasser in der Schale häufig ersetzt. Am Ende dieser 10stündigen Erhitzungsperiode war das Kali grösstentheils in kohlen-saures Salz übergegangen, und die Lösung hatte eine schwach braune Farbe angenommen.

Die Masse wurde nun mit Schwefelsäure übersättigt und abdestillirt. Das äusserst schwach sauer reagirende Destillat reducirte sich beim Kochen mit Silberoxyd nicht, was schon die Abwesenheit von Ameisensäure bewies.

Die vom Silberoxyd abfiltrirte Lösung enthielt nur so wenig Salz, dass selbst aus den letzten Mengen der eingedunsteten Lösung nur zwei etwa erbsengrosse kugelige Aggregate krystallisirten Salzes erhalten werden konnten. Eine kleine Menge hiervon erhitzt, verpuffte, der Rest, mit gasförmiger Jodwasserstoffsäure behandelt und mit Aether extrahirt, lieferte alsdann einen Verdunstungsrückstand, der unter dem Mikroskope deutlich die sechsseitigen Blättchen der β -Jodpropionsäure erkennen liess.

Diese geringe Menge Silbersalz rührte somit von nichts Anderem als einer geringen Menge unveränderter Acrylsäure her.

Vorstehender Versuch über das Verhalten der Acrylsäure gegen wässriges Kali und Luft bei der Temperatur des kochenden Wasserbades ergab also, dass die Acrylsäure zwar rasch verschwindet (das entstehende Produkt werde ich später beschreiben), dass aber hierbei „weder Essigsäure, noch Ameisensäure entsteht.“

Ich habe nur noch hinzuzufügen, dass ich beim Schmelzen von acrylsaurem Natron mit Kalihydrat nicht glücklicher war. Es gelang

mir nicht, die Bildung von Essigsäure oder Ameisensäure nachzuweisen.

Als ich in 15 Grm. eben geschmolzenen Kalihydrats unter Umrühren rasch 3 Grm. acrylsaures Natron eintrug, fand starke Verkohlung und Gasentwicklung statt; in der Schmelze war aber auch keine Spur einer flüchtigen Säure vorhanden.

Die seit Decennien in allen Lehrbüchern figurirende Gleichung:



ist demnach thatsächlich „grundfalsch“.

Die Resultate meiner Untersuchung über die Oxydationsprodukte der Acrylsäure widersprechen also gänzlich allen Angaben Redtenbacher's über Bildung von Essigsäure und Ameisensäure aus Acrylsäure.

Die Angaben Redtenbacher's lassen sich nur erklären, wenn es entweder eine zweite isomere Acrylsäure giebt, in welche die gewöhnliche, aus Acrolein entstehende Acrylsäure unter Umständen übergehen kann, welche bei Oxydation Essigsäure und Ameisensäure liefert, und welche Redtenbacher unter Händen gehabt hätte; oder wenn man die Vermuthung zulässt, dass Redtenbacher theilweise seine Untersuchung über Acrylsäure nicht mit Acrylsäure, sondern mit einer ursprünglichen Mischung von Essigsäure und Ameisensäure durchgeführt hat. Bei wiederholter Lectüre der Redtenbacher'schen Arbeit, und wenn man derselben alles bis jetzt über Acrylsäure Bekannte entgegenhält, scheint die letztere Annahme die wahrscheinlichere.

Die eigentliche Fehlerquelle könnte möglicherweise darin gesucht werden, dass Redtenbacher eine grössere Menge seines Acroleins nicht durch Destillation aus Glycerin, wie es jetzt ausschliesslich geschieht, sondern durch Destillation verschiedener Fette darstellte.

Da die Acrylsäure nach den vorstehenden Versuchen unter keiner Bedingung bei ihrer Oxydation Essigsäure liefert, so verhält sie sich somit dem Allylkohol und dem Acrolein conform. In Consequenz dessen ist zur Stunde kein Grund vorhanden, die Präexistenz der Methylgruppe in der Acrylsäure anzunehmen, obgleich die Möglichkeit, dass die drei genannten Körper dennoch die Methylgruppe, aber in einer Complication, welche die Oxydation derselben zu Essigsäure nicht gestattet, enthalten, noch nicht ganz ausgeschlossen werden kann.

Die drei Tollens'schen Formeln:



stehen also mit der erwähnten, auf die Oxydationsversuche basirten Annahme der Nichtexistenz der Methylgruppe in Einklang. Sehr Vieles in dem Verhalten der drei Körper lässt sich, wie Tollens hervorhebt, mit den verzeichneten Formeln in Uebereinstimmung bringen. Was diese Formeln aber nicht zum Ausdruck bringen, ja was dieselben geradezu entstellen, das ist das thatsächliche gegenseitige Verhältniss, in welchem diese Körper zu einander stehen.

Nach den Tollens'schen Formeln wäre dieses Verhältniss genau dasselbe, wie zwischen einem normalen Alkohole, seinem Aldehyde und seiner Säure. Dieses Verhältniss besteht nun thatsächlich durchaus nicht.

Zunächst zeigt das Acrolein in seinem Verhalten gegen saures schwefligsaures Kali und Ammon durchaus nicht das Verhalten eines Aldehydes, wie schon Wislicenus¹⁾ hervorhob.

Ferner geht das Acrolein bei Oxydation mit Chromsäure, wie Claus zeigte, nicht in Acrylsäure über, welche selbst doch, wie ich in dem Vorliegenden fand, von Chromsäure nur langsam und schwierig oxydirt wird. Alle wirklichen Aldehyde liefern bei Oxydation mittelst Chromsäure mit Leichtigkeit die zugehörige Säure; entstünde demnach bei Oxydation des Acroleins mit Chromsäure Acrylsäure, so müsste die Gegenwart dieser durch Chromsäure nur schwierig weiter zu oxydirenden Säure wenigstens zur Gewissheit nachweisbar sein. Dies ist aber nicht der Fall.

Endlich liefert der acrylsäure Kalk beim Erhitzen mit ameisen-saurem Kalk durchaus kein Acrolein. Von dieser Thatsache kann man sich des furchtbaren Acroleingeruches wegen leicht überzeugen. Mischt man acrylsäuren und ameisensauren Kalk nach geeigneten Verhältnissen und destillirt, so treten wohl empyreumatische Produkte und Gerüche auf; von dem furchtbaren Acroleingeruch jedoch ist keine Spur zu bemerken. Man kann hier füglich auf Grundlage dieser blossen Geruchsreaction behaupten, dass kein Acrolein entsteht.

Die Acrylsäure lässt sich somit durch jene Reaction, durch welche alle einbasische Säuren vom Baue der Fettsäuren sich in ihre Aldehyde zurückführen lassen, nicht in Acrolein umwandeln, und wir müssen den Schluss ziehen: „dass das Acrolein entweder

¹⁾ Ann. Chem. u. Pharm. CLXVI, Heft 1, 64.

nicht der wahre Aldehyd der Acrylsäure ist, oder: dass der einen von beiden Substanzen bestimmt jene von den normalen Fettsubstanzen abgeleitete Formel, wie sie Tollens zum Ausdruck bringt, mangelt, oder endlich, dass überhaupt weder das Acrolein, noch die Acrylsäure, sei es den Aldehyden, sei es den Fettsäuren analog con-
stituiert sind.“

Durch den blossen Geruch nämlich lässt sich nicht feststellen, ob bei trockener Destillation von acrylsaurem und ameisensaurem Kalke nicht am Ende doch ein, freilich vom Acrolein verschiedener, wirklicher, der Acrylsäure zugehöriger Aldehyd entsteht.

Wahrscheinlich ist diese Vermuthung nicht; aber der Versuch muss doch erst hier entscheiden.

So viel aber ist heute schon gewiss, dass die Tollens'schen Formeln zum mindesten für das Acrolein oder für die Acrylsäure, am vorsichtigsten aber für beide, zum Gebrauche nicht empfohlen werden können, da sie „thatsächlich Falsches ausdrücken“

Wenn demnach Tollens¹⁾ den Ausspruch thut: „somit sind (nach Entdeckung der Methylgruppe im Cyanallyl durch Kekulé) die letzten Zweifel in Hinsicht der Allylfrage beseitigt“, so glaube ich der entgegengesetzten Anschauung Ausdruck verleihen zu müssen, wenn ich gestützt auf die vorliegenden Versuche meine Meinung dahin ausspreche, dass die Frage der Lagerungsformel des Allylalkohols, des Acroleins und der Acrylsäure noch lange nicht spruchreif ist, und dass es vor Allem noch an den nöthigen Studien über diese Körper fehlt.

Brünn, Juli 1873.

411. Julius Thomsen: Einige Affinitätstafeln.

(Eingegangen am 20. December.)

In den folgenden Tafeln habe ich die wichtigsten der von mir erreichten Resultate bezüglich der gegenseitigen Affinität der Metalloide systematisch geordnet zusammengestellt. Einige neue Resultate habe ich hinzugefügt und einige ältere berichtigt. In ähnlicher Art habe ich schon früher meine Resultate bezüglich der Neutralisation (diese Ber. IV, 586) und der latenten Wärme (diese Ber. VI, 710) zusammengestellt. Man wird sich erinnern, dass die Reaction durch die Formel

$$Q = (A, B, C \dots)$$

ausgedrückt wird, indem A, B und C die bei der Reaction wirkenden

¹⁾ Diese Ber. VI, Heft 8, S. 519.

getrennten Körper bezeichnen. Die entstehenden Verbindungen sind gewöhnlich ohne nähere Erläuterung aus dieser Formel erkennbar.

	Reaction.	Wärme- lösung.	Anmerkungen.
1. Wasserstoff.			
Wasser.	(H ² , O)	68360°	
	Mol. Verdampfungswärme bei 100°	9660	Régnault. Bunsen.
	Mol. Schmelzwärme . . .	1440	
Hydroxyl.	(H ² , O ² , Aq)	45290	
	(H ² , O, O)	- 23070	
	(H ² , O ² , Aq, O)	91480	
2. Chlor.			
Unterchlorige Säure.	(Cl ² , O)	- 18040°	Gasförmige Säure. Absorption des Gases durch Wasser.
	(Cl ² , O, Aq)	+ 9440	
	(Cl ² , O, Aq)	- 8600	
	(Cl, O, H, Aq)	+ 29880	
Chlorsäure.	(ClO H Aq, KO H Aq) . .	+ 9980	
	(Cl ² , O ² , Aq)	- 20480	
	(Cl, O ² , H, Aq)	+ 23940	
	(ClO ² H Aq, KO H Aq) . .	+ 18760	
	(ClO ² K, Aq)	- 10040	
	(K O H, O ²)	- 9760	
Chlorwasser- stoff.	(H Cl Aq, O ²)	- 15380	
	(K Cl Aq, O ²)	- 15370	
	(Cl, H)	+ 22000	Gasförmige Säure Absorption derselben.
	(Cl H, Aq)	17820	
(Cl, H, Aq)	39330		
(Cl H Aq, KO H Aq) . . .	18750		
3. Brom.			
Bromsäure.	(Br ² , O ² , Aq)	- 43520°	
	(Br, O ² , H, Aq)	+ 12420	
	(BrO ² H Aq, KO H Aq) . .	18750	
Bromwasser- stoff.	(Br ² , Aq)	1080	Lösungswärme d. Broms.
	(Br H Aq, O ²)	- 15960	
	(Br, H)	+ 8440	Gasförmige Säure.
	(Br H, Aq)	19940	
	(Br, H, Aq)	28380	
(Br H Aq, KO H Aq) . . .	18750		
4. Jod.			
Jodsäure.	(J ² , O ²)	44960°	Anhydrid. Ditta.
	(J ² , O ² , Aq)	- 1900	
	(J ² , O ² , Aq)	48060	Kryst. Hydrat.
	(J, O ² , H)	57880	
	(JO ² H, Aq)	- 2170	
	(J, O ² , H, Aq)	55710	
	(J H Aq, O ²)	42540	
(JO ² H Aq, KO H Aq) . .	13810		

	Reaction.	Wärme- lösung.	Anmerkungen.	
Ueberjod- säure.	(J, O ⁶ , H ⁶)	185780°	Kryst. Hydrat.	
	(JO ⁶ H ⁶ , Aq)	— 1880		
	(J, O ⁶ , H ⁶ , Aq)	184400		
	(J, O ⁴ , H, Aq)	47680		
	(JHAq, O ⁴)	34510		
	(J ² , O ⁷ , Aq)	27000		
	(JO ⁶ H ⁶ Aq, KOHAq)	5150		
Jodwasser- stoff.	(JO ⁶ H ⁶ Aq, 2KOH Aq)	26590	} vide Berichte VI, 2.	
	(H, J)	— 6040		Gasförmige Säure.
	(HJ, Aq)	19210		
	(H, J, Aq)	18170		
	(HJAq, KOHAq)	18680		
5. Schwefel.				
Schweflige Säure.	(SO ² , Aq)	7700°	Gasförmige Säure. Condensirte Säure. Favre u. Silbermann.	
	(SO ² , O)	1500		
	(S, O ²)	71070		
	(S, O ² , Aq)	78770		
	(SO ² Aq, 2NaOHAq)	28970		
Schwefel- säure.	(SO ² , O)	32160	SO ² wird flüssiges An- hydrid.	
	(SO ² , O, Aq)	71830		
	(SO ² Aq, O)	63630	SO ⁴ H ² wird flüssiges Hydrat.	
	(SO ² , O ² , H ²)	121840		
	(SO ² , H ² O)	21820		
	(SO ⁴ H ² , Aq)	17850		
	(SO ² , Aq)	39170		
	(S, O ²)	103280		
(S, O ⁴ , H ²)	192910	} Unter d. Voraussetzung, dass (S, O ²) = 71070°		
(S, O ⁴ , H ² , Aq)	210760			
Unterschwefel- säure.	(SO ² Aq, 2NaOHAq)	31380	Wenn S ² O ⁵ Aq sich bildet.	
	(2SO ² , O, Aq)	68950		
	(2SO ² Aq, O)	58550		
	(SO ² Aq, SO ² Aq)	— 10080		
Unterschwef- lige Säure.	(S ² , O ⁵ , Aq)	211090	} Wenn (S, O ²) = 71070°.	
	(S ² , O ⁴ , H ² , Aq)	279450		
	(S ² O ⁵ Aq, 2NaOHAq)	27070		
	(SO ² , S, Aq)	— 1570		
	(SO ² Aq, S)	— 9270		
Tetrathion- säure.	(S ² O ² Aq, O ⁴)	215300	} Wenn (S, O ²) = 71070°.	
	(S ² , O ² , Aq)	69500		
	(S ² , O ² , H ² Aq)	137860		
	(2SO ² , O, S ² , Aq)	62820		
Schwefel- wasserstoff.	(2SO ² Aq, O, S ²)	47420	} Wenn (S, O ²) = 71070°.	
	(S ⁴ , O ² , Aq)	204960		
	(S ⁴ , O ² , H ² , Aq)	273320		
	(S, H ²)	4510		
Schwefel- wasserstoff.	(SH ² , Aq)	4750	} vide Pogg. Ann. 140, 522,	
	(S, H ² , Aq)	9260		
	(S, H ²)	7740		
	(SH ² Aq, NaOHAq)	7740		

	Reaction.	Wärme- tözung.	Anmerkungen.
6. Selen.			
Selenige Säure.	(Se, O ²)	57710°	Kryst. Anhydrid.
	(Se O ² , Aq)	- 920	
	(Se, O ² , Aq)	56790	
	(Se O ² Aq, 2 Na OH Aq)	27020	
Selenensäure.	(Se, O ² , Aq)	77240	
	(Se O ² , O, Aq)	19580	
	(Se O ² Aq, O)	20450	
	(Se O ² Aq, 2 Na OH Aq)	30890	
7. Tellur.			
Tellurige Säure.	(Te, O ² , H ² O)	81190°	
Tellursäure.	(Te O ² Aq, O)	23850	
	(Te, O ² , Aq)	107040	
8. Stickstoff.			
Ammoniak.	(N, H ³)	26710°	Atomniakgas.
	(NH ³ , Aq)	8440	
	(N, H ³ , Aq)	85150	
	(NH ³ Aq, HCl Aq)	12270	
	(NH ³ Aq, H ² S Aq)	6190	
	(N, H ⁴ , Cl, Aq)	86740	
	(N, H ⁴ , Br, Aq)	75800	
	(N, H ⁴ , J, Aq)	60580	
	(N, H ⁴ , S, Aq)	50600	
	(N, H ⁴ , Cl)	90620	
	(N, H ⁴ , Br)	80180	
	(N, H ⁴ , J)	64180	
	(NH ³ , HCl)	41910	
	(NH ³ , HBr)	45080	
(NH ³ , HJ)	48460		
Stickstoff- oxydul.	(N ² , O)	- 13320	Gasförmiges Produkt.
Untersal- petersäure.	(NO, O)	+ 19570	
	(N O ² , Aq)	7750	
Salpeter- säure.	(2NO ² Aq, O)	13300	
	(N ² O ² , O ² , Aq)	73940	
	(NO ² , O, H, Aq)	51080	
9. Kohlenstoff.			
Kohlenoxyd und Kohlensäure.	(CO, O)	66810°	Favre u. Silbermann für Holzkohle. Wenn (C, O ²) = 96960°.
	(CO ² , Aq)	5880	
	(CO, O, Aq)	72690	
	(C, O ²)	96960	
	(C, O)	30150	

	Reaction.	Wärme- tönung.	Anmerkungen.
Sumpfgas, Aethylen und Acetylen.	(OH ⁴ , O ⁴)	4. 52480°	} Wenn (C, O ²) = 96960°.
	(C ² H ⁴ , O ²)	6. 55800	
	(C ² H ² , O ²)	5. 62110	
	(C, H ⁴)	23760	
	(C ² , H ⁴)	— 4160	
	(C ² , H ²)	— 48270	

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, December 1878.

412. L. Pfaundler: Bemerkungen zu der Abhandlung von
J. Thomsen: „Ueber den Einfluss der Temperatur auf die
chemische Wärmetönung.“

(Eingegangen am 20. December.)

J. Thomsen hat kürzlich in diesen Berichten ¹⁾ eine Gleichung abgeleitet, welche dazu dienen kann, die Wärmeentwicklung (Wärmetönung) beim Mischen zweier Flüssigkeiten bei der Temperatur T zu berechnen aus der bekannten Wärmeentwicklung bei der Temperatur t und den spec. Wärmen der Flüssigkeiten und ihres Gemisches zwischen diesen Temperaturen.

Diese Gleichung lautet:

$$R_T - R_t = (T - t) (q_a + q_b - q_c),$$

worin die Buchstaben folgende Bedeutung haben:

R_T = Verbindungswärme bei T°,

R_t = Verbindungswärme bei t°,

q_a, q_b = Produkte aus den Flüssigkeitsgewichten und ihren specifischen Wärmen,

q_c = Produkt aus dem Gewicht des Gemisches und seiner specifischen Wärme.

Ich erlaube mir nun, darauf hinzuweisen, dass ich vor drei Jahren ganz dieselbe Beziehung auf demselben Wege abgeleitet habe. Diese Publication findet sich in meiner Abhandlung: „Ueber die Dissociation der flüssigen Schwefelsäure und eine allgemeine Methode zur Ermittlung des Grades der Dissociation einer flüssigen Verbindung“ ²⁾. Es heisst daselbst:

Die Grösse w (d. i. obiges R_t) kann durch einen directen Mischversuch bei der Temperatur t bestimmt werden. Hingegen hat die genaue Bestimmung von w (d. i. obiges R_T) durch einen Misch-

¹⁾ VI, S. 1885.

²⁾ Zeitschrift Chemie 1870, 67.

versuch bei der Temperatur T , die meist hoch liegt, grosse experimentelle Schwierigkeiten. Man kann sie aber auf anderem Wege ermitteln.

Man bestimmt zunächst die Wärmemenge, die abgegeben wird, wenn man A und B für sich auf T^0 erhitzt und dann sie im Calorimeter abkühlt und sich vereinigen lässt, sodass die Endtemperatur bei t^0 liegt. Diese Wärmemenge heisse W . Nun misst man die Wärmemenge W' , welche frei wird, wenn man das auf T^0 erhitzte Gemisch von A und B bis zur nämlichen Temperatur t^0 abkühlt. Diese Wärmemenge W ist kleiner, als W' , um die Grösse w . Man hat also:

$$w' = W - W'$$

worin (wie am angegebenen Orte näher ausgeführt ist)

$$W = w + \alpha C_a (T - t) + \beta C_b (T - t)$$

$$W' = (\alpha + \beta) C_{(a+b)} (T - t).$$

Hier sind αC_a , βC_b und $(\alpha + \beta) C_{(a+b)}$ dieselben Grössen, welche Thomsen mit q_a , q_b und q bezeichnet hat. Durch Einführung dieser Bezeichnung in obige Gleichungen erhält man unmittelbar:

$$w = w' + (T - t) (q_a + q_b - q)$$

oder, indem man auch für w und w' die von Thomsen gebrauchten Buchstaben setzt:

$$R_r - R_t = (T - t) (q_a + q_b - q),$$

wie oben.

Soweit also diese Formel nicht schon, wie Thomsen selbst bemerkt, in der allgemeinen Wärmetheorie enthalten ist, glaube ich die Priorität für dieselbe in Anspruch nehmen zu dürfen.

In der Sitzung der physikalischen Section der Naturforscherversammlung in Leipzig vom 15. August 1872¹⁾ hat Prof. Wüllen über eine von Dr. Winkelmann ausgeführte Untersuchung der latenten Lösungswärmen berichtet, bei welcher dieselbe Bezeichnung zu Grunde gelegt wurde, nur dass dabei die specifische Wärme des Gemisches als zu bestimmende Grösse auftritt.

Wie man an der citirten Stelle nachlesen kann, habe ich unmittelbar darauf auf meine bezüglichen Arbeiten mit den Schwefelsäurehydraten hingewiesen.

Es stünde mir jetzt schon ein nicht unbeträchtliches experimentelles Material zu Gebote, um die werthvollen Mittheilungen Thomsen's zu ergänzen. Ich sehe aber hier von der Veröffentlichung desselben ab, da ich hoffentlich bald in die Lage kommen werde, etwas Abgeschlossenes hierüber zu publiciren, wobei ich dann auch Gelegenheit finden werde, auf einen principiellen Einwurf Marignac's²⁾ zu antworten.

¹⁾ Siehe das Tagblatt, S. 112.

²⁾ N. Arch. ph. nat. 89, 248.

413. O. Wallach und A. Boehringer: Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Crotonchloral.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.)

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns¹⁾ gezeigt, dass durch Einwirkung von Cyankalium auf Chloral bei Gegenwart von Alkohol eine so reichliche Menge von Dichloressigäther gebildet wird, dass diese Reaction als beste Darstellungsmethode für jenen Aether angesehen werden muss. Nachdem es sich ferner erwiesen hatte, dass nach derselben Methode auch andere Aether der Dichloressigsäure leicht sich darstellen lassen, z. B. der Methyläther, wenn man nur, statt mit einer gewöhnlichen alkoholischen Lösung von Chloral zu arbeiten, eine methylalkoholische Lösung nimmt, schien noch der Nachweis Interesse zu haben, ob eine entsprechende Einwirkung auch zwischen anderen gechlorten Aldehyden und Cyankalium stattfindet. Wir liessen zu diesem Zweck Cyankalium auf eine alkoholische Lösung von Crotonchloral einwirken, in der Hoffnung, den Aether der noch nicht bekannten Dichlorcrotonsäure zu erhalten.

Die Reaction zwischen Cyankalium und der Lösung des Crotonchlorals verlief auch thatsächlich ganz ebenso, wie beim Acetochloral. Die Masse erwärmte sich lebhaft; es trat ein starker Geruch nach Blausäure auf, und, als nach beendeter Einwirkung das Reactionsprodukt mit Wasser versetzt wurde, schied sich ein Säureäther als schweres Oel am Boden des Gefässes ab. Dies Product mit Wasser gewaschen, mit Wasserdämpfen überdestillirt, getrocknet und dann rectificirt, zeigte in seiner Hauptmenge einen Siedepunkt von 176° bis 178°.

Nach den vorliegenden Angaben ist das aber der Siedepunkt des Monochlorcrotonsäureäthers, und eine Chlorbestimmung machte es unzweifelhaft, dass wir diese Verbindung unter den Händen hatten.

Um die diesem Aether entsprechende Säure mit der schon bekannten Monochlorcrotonsäure vergleichen zu können, haben wir den aus dem Crotonchloral gewonnenen Aether mit concentrirter wässriger Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden auf 140–150° erbitzt. Die Verseifung geht auf diese Weise sehr glatt von statten, und nach dem Erkalten finden sich die Röhren mit schönen, glänzenden Krystallen der freien Säure angefüllt. Letztere ist in heissem Wasser sehr viel löslicher, als in kaltem und kann durch Krystallisation leicht von anhaftenden Verunreinigungen getrennt werden; sie sublimirt in schönen langen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 96° liegt. Die Analyse ergab:

¹⁾ O. Wallach, diese Ber. VI, 114.

[Für die Existenz eines dritten möglichen Allylens $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$ sind zwar Andeutungen vorhanden; aber es fehlt noch ein sicherer Anhaltspunkt, der das nähere Eingehen auf dasselbe rechtfertigen könnte]. Das erstere kann zwei, das zweite drei Dichloroderivate geben. Bei Annahme der Formel (a) für Allylen würde die Formel (1) für Chlorcrotonsäure sehr unwahrscheinlich sein, weil aus ihrer Structur sich die Bildung von Dichlorallylen nicht glatt ableiten lässt. Die Formel (b) für Allylen lässt dagegen alle drei Formeln für Trichlorcrotonsäure in Rücksicht auf Dichlorallylenbildung aus derselben zu. Daher kann das Entstehen dieser Verbindung selbst nicht zur Entscheidung der vorliegenden Constitutionsfrage benutzt werden; wohl würde aber die Kenntniss der Stellung der Chloratome in dem entstandenen Dichlorallylen die Frage, welche Constitution der Trichlorcrotonsäure zukomme, entscheiden lassen.

Auch für die von Sarnow und uns erhaltene Monochlorcrotonsäure hat man die Wahl zwischen drei Formeln:

- 1) $\text{CH}_2 - \text{CCl} = \text{CH} - \text{COOH}$
- 2) $\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CCl} - \text{COOH}$
- 3) $\text{CClH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$.

Sarnow¹⁾ giebt der Formel (1) und (2) den Vorzug vor (3), weil das letzte Chloratom sich nur schwierig ersetzen lässt, und meint, dass dies Verhalten zu der Annahme berechtigt, „dass das Cl hier an ein C gebunden sei, an welchem kein H hängt, denn in diesem Falle würde ja, wie z. B. die substituirten Benzole bewiesen, das Cl ganz besonders fest gehalten.“ Dagegen lässt sich wohl aber einwenden, dass im Benzolkern doch ganz andere Bedingungen für die feste Bindung der Atome gegeben sind, als im vorliegenden Falle, und dass gerade für die Constitution (3) der Umstand schwer in's Gewicht fällt, dass für die Fettkörper bisher allgemein die Beobachtung gemacht worden ist, dass die Halogene um so leichter herauszunehmen sind, je näher sie einer stark sauren Atomgruppe, wie COOH , stehen.

Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, würde in einer Chlorcrotonsäure $\text{CH}_2 \overset{1}{\text{Cl}} - \overset{2}{\text{C}}\text{Cl} = \overset{3}{\text{C}}\text{Cl} - \text{COOH}$ das Cl in der Stelle 2 und 3 besser ersetzt werden können, als in der Stelle (1), und damit würde auch gerade diese Formel für die Trichlorcrotonsäure an Wahrscheinlichkeit gewinnen. Ist man dieser Annahme geneigt, so würde natürlich auch umgekehrt die Frage, wie das Dichlorallylen aus einer solchen Chlorcrotonsäure constituirte ist, leicht zu entscheiden sein.

¹⁾ Diese Ber. IV, 782. Ann. d. Chem. u. Pharm. 164, 98.

414. E. Wagner und Alexander Saytzeff: Eine neue Synthese der Alkohole.

(Vorläufige Notiz.)

(Eingegangen am 20. December.)

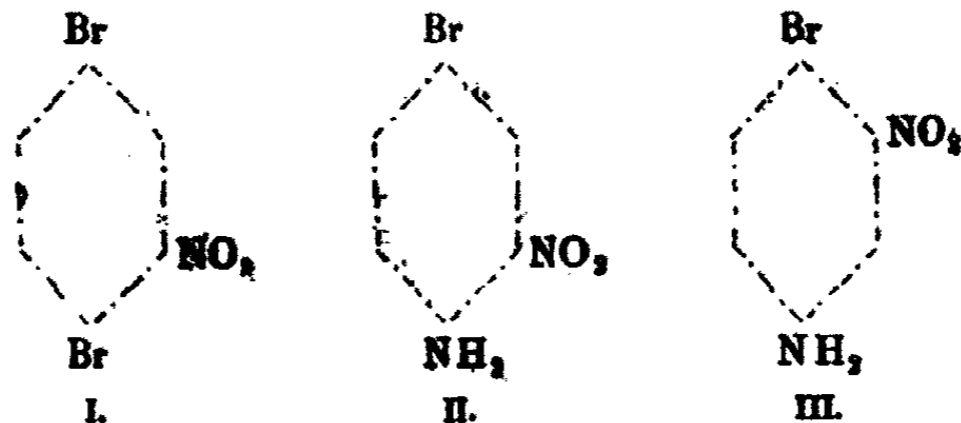
Durch Einwirkung einer Mischung von Jodäthyl und Zink auf den Aethyläther der Ameisensäure erhielten wir Amylalkohol. Nach der Entstehung dieses Alkohols zu urtheilen stellt er wahrscheinlich Diaethylcarbinol vor. Wir studiren gegenwärtig die Natur dieses Alkohols, sowie auch die Einwirkung anderer Jodüre der Alkoholradikale bei Gegenwart von Zink auf Ameisensäureäther, und endlich die Einwirkung der organischen Zinkverbindungen auf die Aether der Fettsäuren im Allgemeinen. Ueber diese Studien hoffen wir bald ausführlich referiren zu können.

Kasan, den 5. December 1873.

415. C. Wurster: Ueber einige Abkömmlinge des flüssigen Dibrombenzols.

(Eingegangen am 24. December.)

In einer vor etwa einem Jahre veröffentlichten Abhandlung: Ueber einige Abkömmlinge der festen Dibrombenzole haben Victor Meyer und ich gezeigt, dass bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Nitrodibrombenzol (aus festem Dibrombenzol) auffallenderweise bloß ein Bromatom durch die Amidgruppe ersetzt wird. Ich habe jetzt mit dem Nitroprodukt des flüssigen Dibrombenzols (aus Dibromanilin) den analogen Versuch ausgeführt; ehe ich zur Besprechung desselben übergehe, will ich noch über einen nachträglichen Versuch berichten, welchen ich mit dem Bromnitroamidobenzol aus festem Dibrombenzol ausgeführt habe. Da dem Nitrodibrombenzol die Formel I. zukommt (die einzig mögliche, da das feste Dibrombenzol der Parareihe¹⁾ angehört), so kann dem daraus entstehenden bei 104°.5 schmelzenden Bromnitroanilin bloß die Formel II. oder III. zukommen.



¹⁾ In Bezug auf die Benennung der zu besprechenden Verbindungen schliesse

Durch Amidirung der Nitrogruppe und Ersetzen des Broms durch Wasserstoff, sind wir in glatter Weise von diesem Bromnitranilin zu dem bei 99° schmelzenden Griess'schen Phenylendiamin gelangt.

Nimmt man das Phenylendiamin von Griess als zur Orthoreihe gehörend an, so folgt direkt die Formel II. für das in Rede stehende Bromnitranilin, und es muss alsdann die Stellung von NO₂ zu Br in demselben 1, 3 sein; d. h. das durch Eliminirung der Amidgruppe daraus zu erhaltende Bromnitrobenzol muss der Metareihe angehören; aber selbst wenn man von der Constitution des bei 99° schmelzenden Phenylendiamins ganz absieht, so folgt daraus doch sicher, dass das entstehende Bromnitrobenzol unmöglich zur Parareihe gehören kann, da nach den überzeugenden Versuchen von V. Meyer, sowie von Zincke & Sintenis die Parastellung des festen Dibrombenzols nicht bezweifelt werden kann.

Bromnitrobenzol aus Bromnitroamidobenzol. Schpkt. 104°.

Beim Eintragen des Bromnitroamidobenzols in mit salpetriger Säure behandelten Alkohol färbt sich die Flüssigkeit sofort roth, und beim Erwärmen tritt Stickstoff-Entwicklung ein. Das durch Ausfällen mit Wasser erhaltene Product wurde mit überhitztem Wasserdampf überdestillirt und so als röthlich gefärbtes, erst nach einiger Zeit erstarrendes Oel erhalten. Der Schmelzpunkt der aus Alkohol in grossen viereckigen Tafeln krystallisirenden Substanz lag bei 55—56°. Die Analyse ergab 39.62 pCt. Brom, während Bromnitrobenzol 39.60 pCt. verlangt.

Auch die übrigen Eigenschaften des Körpers stimmten mit denen des bei 56° schmelzenden Bromnitrobenzols überein. Die Lösung in Alkohol zeigte das Verhalten übersättigter Lösungen, erst beim Hineinwerfen eines Krystalls von Bromnitrobenzol trat reichliche Krystallisation ein. Durch Zinn und Salzsäure reducirt gab das Bromnitrobenzol flüssiges Dibromanilin, sodass an der Identität mit dem bekannten Bromnitrobenzol (Schpkt. 56) nicht gezweifelt werden kann.

Es ergibt sich daraus das interessante Resultat, dass das bisher der Parareihe zugerechnete Bromnitrobenzol die Parastellung nicht besitzen kann, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach der Metareihe angehört.

Einwirkung von Ammoniak auf bei 60° schmelzendes Nitrodibrombenzol.

Flüssiges Dibrombenzol (aus Dibromanilin erhalten) wurde durch längeres Kochen mit rauchender Salpetersäure nitriert, das Nitropro-

Ich mich dem Nomenklaturvorschlage Fittig's an, indem ich die Reihe der Phtalsäure mit „Ortho“ der Isopht. mit „Meta“ der Terepht. mit „Para“ bezeichne.

dukt mit Wasser gefällt, durch Abpressen zwischen Papier von einer geringen Menge anhaftenden Oels befreit, und in Portionen von 3—5 Gramm. mit conc. alkoholischem Ammoniak auf 220° erhitzt. Die Reaction verläuft sehr glatt und ohne Bildung von Harz. Zur Gewinnung des Productes verfuhr ich mit gutem Erfolg nach der zur Reinigung des Bromnitroamidobenzols aus Paradibrombenzol angewandten Methode (öfteres Lösen in warmer, dann kalter Salzsäure und Ausfällen mit Wasser), bei welchen Operationen unverändertes Nitrodibrombenzol ungelöst zurückbleibt. Der so gereinigte Körper verhält sich dem früher beschriebenen Bromnitroamidobenzol sehr ähnlich. Er besitzt eine schön kanariengelbe Farbe; in feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt färbt er sich nach kurzer Zeit dunkler. Derselbe löst sich leicht in Aether, schwer in kaltem Alkohol, leichter in kochendem Alkohol und krystallisirt aus letzterem in langen röthlich gefärbten Nadeln. Der Schmelzpunkt der aus verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Substanz lag bei 149° — 150° . Auch in conc. Säuren löst sich der Körper auf, bildet aber keine Salze, denn durch Zusatz von Wasser wird er aus der sauren Lösung wieder unverändert abgeschieden. Die Analyse desselben ergab 37.30 und 3.48 pCt. Brom, während Bromnitroamidobenzol 36.86 pCt. Brom verlangt. Derselbe ist also eine neue Modification des Bromnitroamidobenzols.

Auch in diesem Falle ist also blos eines der beiden Bromatome des Nitrodibrombenzols durch die Amidgruppe ersetzt worden, und scheint es allgemein, dass durch den Eintritt einer Nitrogruppe je ein Bromatom ersetzbar gemacht wird.

Um die Constitution dieses Bromnitranilins aufzuklären, wurde dasselbe sowohl in das ihm zu Grunde liegende Bromnitrobenzol, als auch in das der Stellung der Nitro- und Amidgruppe entsprechende Phenylendiamin übergeführt.

Es entstand hierbei durch Eliminirung der Amidgruppe beinahe in theoretischer Menge das bei 125° schmelzende Bromnitrobenzol. Dasselbe sublimirte auf dem Wasserbade, ohne zu schmelzen in schönen Nadeln und zeigte vollkommen mit dem gewöhnlichen, bei 125° schmelzenden Bromnitrobenzol übereinstimmende Eigenschaften. Eine Brombestimmung desselben ergab: berechnet für $C_6H_4BrNO_2$, 39.60 pCt. Br, gefunden 39.51 pCt.

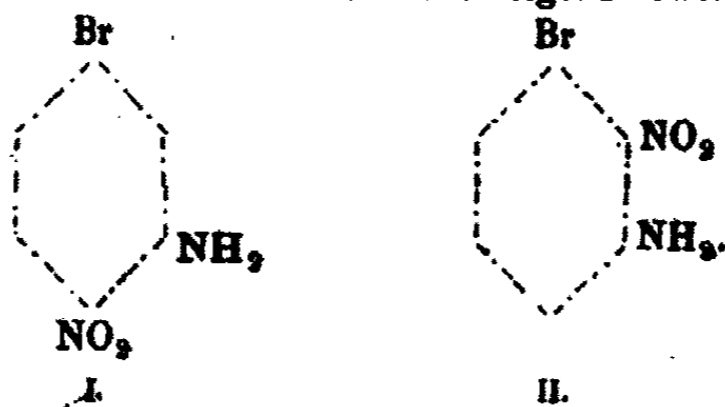
Auch die Ueberführung in ein Phenylendiamin gelingt leicht: mit Zinn und conc. Salzsäure zusammengebracht, fängt die Reduction schon in der Kälte an, und die Masse erhitzt sich stark. Dieselbe wurde durch Kochen beendet, aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit das Bromphenylendiamin durch Ausschütteln mit Aether gewonnen und mit Natriumamalgam das Bromphenylendiamin in Phenylendiamin umgewandelt. Die von dem Quecksilber abgegossene

Flüssigkeit wurde mit Aether ausgeschüttelt; beim Abdestilliren desselben hinterblieb die Base als bräunlich gefärbtes Oel, welches rasch erstarrte. Durch Abpressen und Destillation gereinigt, zeigte die Base den Schmelzpunkt 99° und gab mit Eisenchlorid die so charakteristische Reaction des Griess'schen Phenylendiamins.

Es entsteht also aus dem bei 150° schmelzenden Bromnitranilin einerseits das bei 125° schmelzende Bromnitrobenzol, andererseits das Griess'sche Phenylendiamin vom Schmelzpunkt 99° .

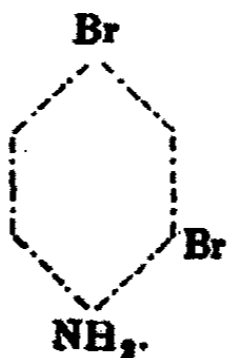
Aus diesen Thatsachen ergibt sich Folgendes;

Das als Ausgangsmaterial dienende flüssige Dibrombenzol ist übergeführt in Brombenzoesäure und Isophtalsäure, besitzt also die Metastellung; da im Griess'schen Phenylendiamin die Amidgruppen benachbarte Stellungen einnehmen, so folgt daraus, dass die Amidgruppe und die Nitrogruppe benachbart stehen, und es ergeben sich für das Bromnitroamidbenzol folgende zwei Möglichkeiten.



Wäre die Formel II. richtig, so müsste das entstehende Bromnitrobenzol (Schm. 125°) in die Reihe des bei 99° schmelzenden Phenylendiamins gehören, was nicht der Fall ist, da Zincke das bei 37° schmelzende Bromnitrobenzol in das bei 99° schmelzende Phenylendiamin übergeführt hat. Demnach kommt dem Bromnitrobenzol die Formel I. zu, und ergibt sich daraus, dass das bei 125° schmelzende Bromnitrobenzol der Parareihe angehört.

Aus diesen Versuchen ergibt sich ferner für das gewöhnliche Dibromanilin dasselbe Resultat, zu welchem ich in meiner vorigen Abhandlung auf ganz andern Wege, nämlich durch Ueberführung desselben in gewöhnliches bei 44° schmelzendes Tribrombenzol, gelangte. Auch aus den obigen Versuchen folgt für das gewöhnliche Dibromanilin die Stellung



Denn da das Dibromanilin aus dem Monobromanilin erhalten wird, welches letztere aus dem (bei 125° schmelzenden) der Parareihe angehörenden Bromnitrobenzol entsteht, und dasselbe beim Eliminieren der Amidgruppe Metadibrombenzol giebt, so bleibt für das Dibromanilin keine andere Stellung mehr übrig.

Die vorstehend mitgetheilten Thatsachen sind für die Ortsbestimmungen der aromatischen Reihe nicht ohne Interesse, zumal sie mit manchen der bereits vorliegenden Untersuchungen in Widerspruch zu stehen scheinen und daher zur unmittelbaren Veranlassung weiterer Versuche werden.

Derartige Widersprüche ohne weiteres durch die bei Manchen so beliebte Annahme sogenannter molekularer Umlagerungen erklären zu wollen, ist offenbar ganz unberechtigt; denn dass hierdurch keine wissenschaftliche Erklärung sondern lediglich eine Umschreibung der Thatsachen erreicht wird, braucht wohl kaum besonders hervorgehoben zu werden. In der That, wenn man, wie dies jetzt häufig geschieht, alle Reactionen, die einen anderen, als den erwarteten Verlauf nehmen, für Umlagerungen erklären wollte, so würde man bei den Verschiedenheiten der herrschenden Auffassungen bald dazu gelangen, bei der Mehrzahl der vorliegenden Reactionen intramolekulare Atomverschiebungen anzunehmen, und damit wäre überhaupt die Möglichkeit einer Untersuchung über Stellungen abgeschnitten. Ich glaube, dass dieser Standpunkt, der, wie schon mehrfach direkt gefussert worden, darin gipfelt, dass man bei einer Reaction *a priori* eine Umlagerung der Atome für wahrscheinlich hält, so lange, bis das Gegentheil bewiesen ist, ein ganz unrichtiger ist, und dass man Atomumlagerungen, welche offenbar zu den merkwürdigsten und jedenfalls auch seltensten Erscheinungen gehören, nur dann anzunehmen berechtigt ist, wenn solche durch das Experiment direkt nachgewiesen sind, d. h. da, wo ein rein und fertig dargestellter Körper durch gewisse genau verfolgbare Operationen in einen isomeren übergeführt wurde.

Von derartigen Reactionen ist indessen in dem Bereiche der zweifach substituirten Benzole nur eine bekannt, nämlich die Umwandlung der Orthophenolsulfosäure in Paraphenolsulfosäure (Kekulé). Selbst die Umwandlung des Hydrazobenzols in Benzidin und die des Methylanilins in Toluidin (Hofmann)¹⁾ zeigt nur, dass aus Benzolderivaten mit einer Seitenkette solche mit zwei entstehen und spricht im Gegentheil für die Beständigkeit der

¹⁾ Diese letztere Reaction (Umwandlung von Methylanilin in Toluidin) ist übrigens durch genau verfolgte Dissociationserscheinungen völlig aufgeklärt.

Biderivate des Benzols, da ja nicht umgekehrt aus dem Benzidin Hydrazobenzol und aus dem Toluidin Methylanilin erhalten wird. Ueberhaupt sind derartige Reactionen, bei denen aus Verbindungen mit zwei Seitenketten solche mit einer entstehen, in der Benzolreihe nicht bekannt.¹⁾

Uebrigens zeigen neu aufgefundene Thatsachen oft ganz deutlich, dass Reactionen, die von Manchen für Umlagerungen gehalten wurden, sich auf sehr einfache Weise und ohne diese unberechtigte Annahme erklären. Ich erinnere nur daran, dass früher vielfach angenommen wurde, Hydrochinon könne in Isomere übergehen, welche Annahme von Fittig direkt experimentell widerlegt worden ist²⁾.

Auch die in dieser Abhandlung mitgetheilten Thatsachen führen, wie schon erwähnt, zu einigen noch nicht gelösten Widersprüchen.

Mit gutem Grunde betrachtet man allgemein das gewöhnliche Dinitrobenzol als zur Parareihe gehörig; ich will die hierfür sprechenden Thatsachen hier nur kurz anführen, da in einer demnächst in den Annalen erscheinenden Abhandlung von V. Meyer und mir darauf zurückgekommen wird.

Für die Parastellung des bei 63° schmelzenden Phenylendiamins und somit auch des Dinitrobenzols, woraus dasselbe erhalten, sprechen folgende Thatsachen, welche den beiden anderen Phenylendiaminen die Ortho- und Metastellung zuschreiben:

Die Orthostellung des Griess'schen Phenylendiamins (Schpkt. 99°) ist durch die übereinstimmenden Resultate von Griess, Salkowsky, V. Meyer und Wurster nachgewiesen. Die Metastellung (1,3) des bei 140° schmelzenden Phenylendiamins folgt aus seiner glatten Ueberführbarkeit in Chinon, welches, wie die neueren Untersuchungen zeigen, aus den beiden anderen Phenylendiaminen absolut nicht erhalten wird (vergl. die Untersuchungen von Fittig über Chinone, d. Berichte VI, S. 1399, sowie die Angaben von V. M. und W., welche wir trotz der entgegenstehenden Ansicht Salkowsky's aufrecht erhalten).

Dass aber das Chinon der Metareihe angehört, folgt wieder daraus, dass seine beiden Isomeren der Ortho- und Parareihe an-

¹⁾ Die Versuche über Brombenzolsulfosäure von Garrik und von Wöls können noch nicht beurtheilt werden da Wöls selbst angiebt, dass das Thatsächliche dabei noch der Aufklärung bedürfe.

²⁾ Trotz dieser direkt beweisenden Versuche nehmen bekanntlich Manche noch immer die Möglichkeit einer Umwandlung von Hydrochinon in Isomere an (obwohl gezeigt ist, dass die reinen Verbindungen beim andauernden Schmelzen mit Kali etc. sich absolut nicht isomerisiren), indem sie glauben, dass derartige Umwandlungen, wenn auch nicht mit der fertig gebildeten, so doch mit der sich bildenden Verbindung, möglich seien.

Auch diese Annahme entbehrt bis jetzt jeder tatsächlichen Begründung; denn der Fall, wo wirklich nachgewiesenermassen Isomerisirung stattfindet (Phenolsulfosäuren) zeigt aufs deutlichste, dass sich die Umlagerung mit gleicher Leichtigkeit bei der rein dargestellten sowohl, als auch bei der sich bildenden Orthophenolsulfosäure vollzieht. Ein Gleiches gilt für das Hydrazobenzol.

gehören; denn das Brenzcatechin wird durch trockene Destillation der Protocatechusäure erhalten, deren Constitution bekannt ist, und hat demnach die Orthostellung, und das Resorcin entsteht sowohl beim Schmelzen mit Kali aus Benzoldisulfosäure, als auch aus Brombenzolsulfosäure, welche beide beim Destilliren mit Cyankalium Terephtalsäure liefern¹⁾, also zur Parareihe gehören. Somit bleibt für Chinon nur die Metastellung, und diese nämlich kommt dem bei 140° schmelzenden Phenylendiamin zu, und da das bei 99° schmelzende die Orthostellung besitzt, so ergibt sich für bei 63° schmelzendes Phenylendiamin, sowie auch für das gewöhnliche Dinitrobenzol die Parastellung.

Dagegen sprechen die in dieser Abhandlung mitgetheilten Thatsachen für die Metastellung des Dinitrobenzols; aus ihnen ergab sich für das bei 56° schmelzende Nitrobrombenzol die Metastellung; dasselbe wird aber nicht nur aus dem Dinitrobenzol selbst erhalten; sondern noch aus andern Gründen scheint dasselbe in die nämliche Reihe, wie das Dinitrobenzol zu gehören: bekanntlich hat Zincke die beiden andern Bromnitrobenzole (Schm. 87° und 125°) in Nitraniline übergeführt, welche verschieden sind von dem aus Dinitrobenzol entstehenden Nitranilin, sodass auch hieraus indirekt der Zusammenhang des bei 56° schmelzenden Bromnitrobenzols mit dem Dinitrobenzol folgt, obwohl es nicht gelingt, dasselbe durch Erhitzen mit Ammoniak in ein Nitranilin überszuführen.

Es bedarf daher die Frage nach der Constitution des Dinitrobenzols dringend einer Erledigung, und habe ich derartige Versuche in Angriff genommen.

Correspondenzen.

416. R. Gerstl, aus London den 30. December.

In der jüngsten Sitzung der Chemischen Gesellschaft hatten wir die folgenden Vorträge:

„Ueber die Normal-Münzplatten der englischen Münze“, von W. C. Roberts. Diese Platten dienen als Vergleichsmaass für die Feinheit der aus der Präge kommenden Gold- und Silberstücke, und ihr Feingehalt war bisher in 1000 Theilen der entsprechenden Legirung 916.66 Gold und 925 Silber. Die Goldnormale wurde im Anfange des 16ten Jahrhunderts unter Heinrich VIII. eingeführt; die Silber-

¹⁾ Diese schwer wiegenden Thatsachen werden bekanntlich ebenfalls von Einigen, mit deren theoretischen Anschauungen sie nicht übereinstimmen, durch Annahme molekularer Umlagerung bestritten.

normale stammt aus der Zeit Eduard I. (zweite Hälfte des 13ten Jahrhunderts). Da diese Platten sich abnutzten, so mussten sie von Zeit zu Zeit durch neue ersetzt werden, und es gelang nicht immer, dieselben Mengverhältnisse zu Stande zu bringen, wie aus folgenden Zahlen ersichtlich:

Zeit	Gold in 1000	Silber in 1000
1660	913.1	925.0
1688	914.6	924.0
1707	917.0	926.1
1728	916.5	931.3
1729	915.5	925.0

Da die aus dem letzterwähnten Jahre herrührenden Platten nahezu erschöpft sind, so hatte Hr. Roberts, der das Amt eines Chemikers der englischen Münze¹⁾ bekleidet, neue Normalplatten darzustellen. Die Anfertigung dieser Platten ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden in Folge der beim Abkühlen sich ungleichartig gruppirenden Moleküle der Legirung, und zwar ist dies bei der Silbermasse in höherem Grade der Fall, als mit Gold; die Normalplatte der letztern war ziemlich homogen durch die ganze Masse, und die mittlere Zusammensetzung verschiedener Theile wich von der Normale (916.66) nur um $\frac{1}{1000}$ der Masse ab. Die Silberplatte zeigte in einzelnen Theilen viel grössere Abweichungen, und es war nothwendig, um ein der Zusammensetzung der Normale (925.00) nahe kommendes Stück zu erhalten, die mangelbafteren Stellen aus der gewalzten Platte auszuscheiden. Das so gewonnene Blechstück (3400 Gramm Gewicht) differirte in Zusammensetzung von der Normale bloss um $\frac{1}{1000}$ Theil der Masse. Die ungleichförmige Lagerung in der Silberlegirung äussert sich darin, dass in der Regel die Mitte eines Metallstreifens mehr Silber enthält, als die beiden Ränder.

Obgleich die Gold- und Silberlegirungen von der Normale nur um einen geringen Bruchtheil abweichen, so beläuft sich dieser Unterschied bei den grossen Massen edlen Metalles, das in einem Jahre durch die Münze passirt²⁾, auf eine ansehnliche Menge. Es wurde daher, wie Hr. Field im Laufe der Discussion bemerkte, schon unter Sir John Herschel im Jahre 1852 reines Gold als Vergleichungsstufe eingeführt, und gegenwärtig sind Platten aus reinem Gold und bestiglich Silber für die so schwer homogen darzustellenden Legirun-

¹⁾ Die historische Stelle des Münzmeisters ist nach Graham's Tode vom gegenwärtigen Finanzminister abgeschafft worden.

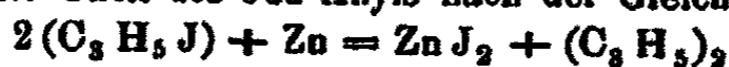
²⁾ Im vergangenen Jahre ging von Gold allein 240000 Kilo durch das Laboratorium der Münze.

gen substituirt. Beide Platten waren im Saale ausgestellt. Die Goldplatte wiegt 2370 Gramm, und wurde das Metall aus 500 Liter Goldchloridlösung mittelst Oxalsäure niedergeschlagen; das Silber stellte Hr. Roberts nach der Methode von Stas — Einwirkung von Kupfer-Ammon-Sulfid auf ammoniakalische Silbernitratlösung — dar.

Hr. Ridsdale bemerkte, dass die gegenwärtige Goldlegirung (916.66) am 16. Oktober 1660 eingeführt worden ist; bis zu dieser Zeit galt die unter Eduard IV. im Jahre 1447 festgesetzte Proportion von 994.8.

Hr. Makins erwähnte, dass die mexicanischen Dollarstücke, welche aus Metallstreifen von der Breite der Münzen geprägt werden, in der Mitte silberreicher sind, als in jenen Stellen, die von den Rändern des Streifens kommen. Auch giebt Hr. Makins an, dass eine Silber und Kupfer enthaltende Goldlegirung härter und minder abnutzbar sei, als eine silberfreie ¹⁾.

„Zersetzung von Jod-Allyl durch das Kupfer-Zink-Element“ von Gladstone und Tribe. Wird Jod-Allyl mit Cu-Zn auf 100° erwärmt, so zeigt sich eine ziemlich lebhaftere Einwirkung; allein es findet keine Gasentwicklung statt. Nach etwa zwei Stunden ist alle Reaction zu Ende, und wird selbst durch Erhöhung der Temperatur des Flascheninhaltes auf 200° keine weitere Veränderung hervorgerufen. Es fand sich, dass ein Theil des Jod-Allyls bei 100° unzersetzt überdestillirt, dass aber kein anderer flüchtiger Körper in der Reaction entstanden war. Der Rückstand im Kolben war, nach Auswaschen des Jodzinks, ein in Wasser und in Alkohol unlöslicher, in Aether löslicher harziger Körper, der, nach Reinigung durch Lösen in Aether und Verdampfen der Lösung, in der Analyse auf die Zusammensetzung $n(C_3H_4)$ deutende Zahlen gab. Die Mengenbestimmung des gebildeten Jodzinks und der organischen Produkte zeigte, dass der grösste Theil des Jod-Allyls nach der Gleichung



sich spaltet, während ein kleiner Theil, etwa ein Fünftel, seines Wasserstoffes beraubt wird und eine polymere Modification von Allylen liefert. Das Entstehen dieses $n(C_3H_4)$ -Körpers dürfte wohl der fast unvermeidlichen Gegenwart von Zinkoxyd zuzuschreiben sein; dass derselbe nicht von einer Spaltung des Diallyls herrühre, ergibt sich aus der Abwesenheit des Kohlenwasserstoffes C_3H_6 .

Die Untersucher haben, in der Hoffnung, Zink-Allyl zu gewinnen, das Cu Zn-Element in Gegenwart von Aether auf das Jod-Allyl einwirken lassen, allein mit keinem besseren Erfolge, als im obigen Falle.

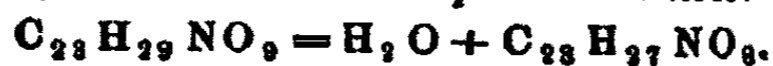
¹⁾ Die Legirung der im Jahre 1829 angefertigten Gold-Normalplatte hatte als Zusatz zu den 916.66 Theilen Gold 41.82 Silber und eben so viel Kupfer; seit 1887 wurde in den Münzen das Silber durch Kupfer ersetzt.

Eine schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr lebhafte Reaction tritt ein, wenn das Jod-Allyl mit Kupferzink-Folie, die mit Wasser befeuchtet worden ist, behandelt wird, und das organische Produkt der Zersetzung ist Propylengas.

Bringt man das kupferbedeckte Zink in ein Gemisch von Jod-Allyl und Alkohol, so tritt augenblicklich eine so stürmische Zersetzung ein, dass das Eintammeln der Produkte unmöglich gemacht wird. Verfasser haben daher in diesem Versuche Zink allein benützt; selbst hier ist die Reaction noch so heftig, dass man den Operationskolben kühl halten muss. Alle Einwirkung ist nach 6 Minuten zu Ende, und man erhält beinahe die ganze der Theorie nach aus dem verwendeten Jod-Allyl darstellbare Menge von Propylen. Das Gas kann durch Waschen mit wässrigem Alkohol und nachher mit Wasser ganz rein gewonnen werden, und die Verfasser empfehlen diese Methode zur bequemen Darstellung von Propylen.

„Ueber salzsaures Narceïn“, von Dr. Wright. Je nach der Concentration und der angewendeten Menge der Salzsäure, in welcher Narceïn gelöst wird, erhält man Krystalle von variabler Zusammensetzung. Bei Benutzung von 8 bis 9 Aequivalenten verdünnter Säure wird ein Salz von der Zusammensetzung $\bar{N} \cdot HCl, 3H_2O$, $[\bar{N} = C_{23}H_{29}NO_9]$ gewonnen, das sein Wasser bei 100° verliert; das wasserfreie Salz ist so hygroskopisch, dass es aus über Schwefelsäure getrockneter Luft mehr als 1 pCt. Wasser aufzunehmen vermag und schliesslich, einige Tage an der Luft gelassen, alles bei 100° entwichene Wasser zurückgewinnt. Löst man obiges Salz in Wasser, so bilden sich Krystalle, deren Zusammensetzung der Formel $6\bar{N}, HCl$ entspricht; durch Waschen und Digeriren kann der Gehalt an Chlor noch weiter herabgedrückt, allein niemals vollständig eliminiert werden, selbst nicht durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol.

Wird Narceïn eine Stunde lang bei 100° mit concentrirter Salzsäure behandelt, so verliert es ein Aequivalent Wasser:



Die neue Base ist amorph und giebt amorphe Salze.

„Ueber Ni_4P_2 , eine neue Phosphornickel-Verbindung“, von Dr. Schenk. Eine mit Weinsäure versetzte alkalische Nickellösung giebt mit nascirendem Phosphorwasserstoff einen schwarzen Niederschlag, der, nach Waschen mit Säure, Wasser, Alkohol und Aether, nachherigem Trocknen und Glühen in Wasserstoff, analysirt Zahlen gab, die mit der Formel Ni_4P_2 übereinstimmen.

„Ueber wasserfreie Krystalle von schwefelsaurem Eisenoxydul“, von T. Bolas. Beim Vermischen einer kalten gesättigten Lösung von Eisenoxydulsulfat mit dem neunfachen Volum concentrirter

Schwefelsäure entsteht nach Abkühlen ein weisser krystallinischer Niederschlag, der sich bei der Analyse als wasserfreies schwefelsaures Eisenoxydul, $\text{Fe S}_2 \text{O}_7$, erweist. Feuchter Luft ausgesetzt, zieht das Salz Wasser an bis es die Constitution $\text{Fe SO}_4, 6 \text{H}_2 \text{O}$ erreicht; direkt mit Wasser behandelt, giebt es aber das gewöhnliche grüne Salz.

Beim Eröffnen der Sitzung las der Vorsitzende, Prof. Odling, einen Brief von Dr. Schöne aus Moskau vor, worin dieser die Priorität für die Darstellung der Peroxyde von Calcium und Strontium für sich in Anspruch nimmt.

In dem zweiten Theile meines Berichtes über die Brit. Assoc.-Versammlung in Bradford hat sich ein Schreibfehler eingeschlichen, der natürlich auch in Druck erschien. Es wird in den ersten Zeilen gesagt, dass Liebig in Liverpool über die von ihm und Wöhler zu Wege gebrachte Synthese der „Harnsäure“ Mittheilung gemacht hätte; es soll natürlich „Harnstoff“ heissen.

417. Specificationen von Patenten für Grossbritannien und Irland.

1845. W. Bull, London. „Heizvorrichtung zum Verdampfen von Salzsoolen.“

Datirt 19. Juni 1872.

Directes Erhitzen der Pfannen ist mit vielen Uebelständen verbunden, — es bildet sich an der dem Feuer ausgesetzten Stelle eine Salzkruste, die als schlechter Wärmeleiter das Krystallisiren des gelösten Salzes verzögert, und sodann werden jene Stellen bald schadhaft. Erwärmen der Pfanne andersseits, mittelst dieselbe umgebenden Dampfes, erfordert zu viel Brennmaterial. Patentinhaber schlägt eine Art Combination bei den Einrichtungen vor. Da, wo die Pfanne über dem Feuerherde ruht, ist ein Dampfkessel — etwa ein Drittel der Länge der Pfanne einnehmend — zwischen Flammen und Pfannenboden eingeschaltet; die übrigen zwei Drittel des Eindampfgefässes werden durch die vom Herde kommenden Abgasgase erhitzt. Die Ersparniss an Brennstoff soll bei dieser Heizform sehr bedeutend sein.

1851. V. van Baerle, Worms, Deutschland. „Seife.“

Datirt 19. Juni 1872.

Talg, Oel u. s. w. wird bis zu einem gewissen Masse wie üblich verseift; die Halbseife wird mehrere Stunden gekocht und derselben nach und nach unter stetem Umrühren die 10- bis 15fache Gewichtsmenge concentrirten, etwas alkalischen Wasserglases zugesetzt. Wenn die Mischung kalt geworden ist, fügt man derselben 8 bis 5 pCt. Glycerin zu. Zweck dieser letzteren Beigabe ist, die Seife in feuchtem Zustande zu erhalten.

1876. S. B. Smith, Birmingham und J. W. Willans, Middlesbrough. „Schmelzen von Eisenerzen.“

Datirt 21. Juni 1872.

Die Erze werden mit einem Flussmittel, aber ohne Kohlen, in üblicher Weise in einen Hohofen eingetragen und dann mittelst gereinigten und mit Luft vermengten Kohlengases bis zum Schmelzen erhitzt.

Zweck des Verfahrens dürfte wohl das Fernhalten von Schwefel sein.

1879. W. Birch, London. „Substitut für Fischbein und Borsten.“
Datirt 21. Juni 1872. P. P.

Horn und Klauen von Ochsen, Schafen u. s. w. werden nach Spalten und Zerkleinern in einer Salbei-Abkochung mehrere Stunden lang über den Siedepunkt des Wassers hinaus erhitzt und, wenn weich geworden, mittelst Walzen zu Platten gepresst. Diese schneidet man hernach in kurze, dünne Fasern, die sehr gut als Borsten verwendet werden können, oder in längere Stäbe, die man als Fischbein gebrauchen kann.

1880. W. M. Brown, London und Paris. (Für J. H. Elvert, Genf, und J. J. M. Pack, Basel.) „Gewinnung reinen Ammoniaks aus Gaswässern.“

Datirt 22. Juni 1872.

Die Wässer werden in einem verschliessbaren Gefässe (Cylinder, Kessel) mit einer entsprechenden Menge Kalk versetzt, in ein zweites Gefäss abgezogen und hierin erhitzt. Die entweichenden Dämpfe und Gase leitet man auf den Boden des ersten Gefässes, das mittlerweile mit Gaswasser und Kalk gefüllt worden ist, und von hier, mit Ammoniak bereichert, in eine Verdichtungskammer, von wo die leichter condensirbaren Bestandtheile durch eine Verbindungsöhre nach dem letzt-erwähnten Destillationsgefässe (No. 1) zurückfliessen, während die flüchtigeren Theile durch eine Kühltangente in eine zweite Condensirkammer gelangen, wo Kohlenwasserstoffe, Salmiak und eine kleine Menge freien Ammoniaks zurückgehalten werden. Die reinen, hier nicht verdichteten Dämpfe führt man durch mehrere verticale, mit Holzkohle beschickte Röhren in Vorlagen, die mit destillirtem Wasser gefüllt sind und welche nach erfolgter Sättigung gewechselt werden.

Sobald alles Ammoniak aus Destillirgefäss No. 2 ausgetrieben worden ist, wird der Cylinder entleert, mit dem Inhalte von No. 1 chargirt, das letztere Gefäss wie vorher gefüllt und die Operation begonnen.

In dieser Weise behandelt geben 1000 Liter rohe Wässer von 8° B. im Laufe von 4—5 Stunden 100—110 Kilo commercieell reiner Ammoniakflüssigkeit von 22° B.

1881. E. Milner, Springfield bei Warrington, Engl. „Darstellung von Bleiweiss.“

Datirt 22. Juni 1872.

Mennig wird für mehrere Stunden mit einer Kochsalzlösung umgerührt. Es entsteht eine suspendirt bleibende flockige Verbindung von Bleioxydhydrat und Chlorblei, die durch Einleiten von Kohlensture bis zur Neutralisation der Flüssigkeit in Bleicarbonat übergeführt wird.

Als vortheilhafte Mischverhältnisse werden 80—40 Theile Wasser und 1 Theil Salz auf 10 Theile Mennig angegeben.

1885. J. Horsley, Cheltenham, England. „Sprengmittel.“

Datirt 22. Juni 1872.

Ist eine geringe Modification eines frühern Patentes (1198/1869), demzufolge als Zündmasse für Nitroglycerin ein aus 3 Theilen Kalichlorat und 1 Theil Galläpfelpulver bestehendes Gemenge benutzt wird. Auch wird dieses Gemenge in gegenwärtiger Specification zur Bereitung von Zündcapseln anstatt Quecksilberfulminat vorgeschlagen. Das aus Metall oder Pergamentpapier gefertigte Röhrechen wird mit dem Gemenge gefüllt und mit einem Pfropfen von Schiessbaumwolle verstopft.

1905. W. E. Newton, London. (Für R. D. Turner und J. Vanderpool, New-York.) „Essaigfabrikation.“

Datirt 24. Juni 1872.

Die zu säuernde Flüssigkeit lässt L. feinen Strahlen in eine Kanne, in welche

gleichzeitig Ozon einströmt. Dieses letztere wird mittelst Durchleitens von atmosphärischer Luft durch eine Flamme erzeugt.

1907. J. Ricketts und A. Lutschannig, Liverpool. „Markiren von Postmarken.“

Datirt 24. Juni 1873.

Das Verfahren bezweckt, das zeitraubende Abstempeln von Briefmarken zu beseitigen und es durch einen chemischen Process zu ersetzen. Die Marken, die mit Bleiacetatlösung getränkt worden sind, werden in Kammern mit Schwefelwasserstoffgas behandelt.

1923. J. E. T. Woods und J. Clark, London. „Zusatz zu Eisen und Stahl.“

Datirt 25. Juni 1873. P. P.

Der Zusatz von 1 bis 5 pCt. einer aus 10 Theilen Wolfram und 90 Chrom bestehenden Legirung zu Eisen oder Stahl giebt diesen Metallen besondere Härte und Rost-Widerstandsfähigkeit. Ein silberfarbiges, äusserst polirfähiges, zu Speculum-Metall ganz vorzügliches Material wird durch Zusammenschmelzen von 67 Theilen Stahl und 33 Theilen Wolfram-Chrom-Legirung, welche aus 5 Wolfram und 95 Chrom besteht, erhalten.

1931. J. S. Christopher und J. F. Lackersteon, London.

„Darstellung von Wasserstoff.“

Datirt 26. Juni 1873. P. P.

Ueberhitzter Wasserdampf wird über hoch erhitztes metallisches Mangan oder eine Legirung desselben geleitet.

1933. G. Whitaker und J. Ashworth, Rochdale, England.

„Zubereitung von Wolle vor dem Kräupeln.“

Datirt 26. Juni 1873.

Das Verfahren bezweckt Ersparnis an Oel beim üblichen Oelen der Wolle, und wird diese deshalb, nachdem sie aus dem alkalischen Bade genommen worden, in mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser gebracht und hierin 1 bis 2 Minuten umgeschwenkt. Das Säurebad wird auf ungefähr 35° C. erwärmt, und man nimmt zu 200 Gallonen Wasser 8 Pfund commercielle Schwefelsäure; diese Menge von Säure reicht für etwa 200 Pfund Wolle aus. Nach diesem Bade wird sorgfältig ausgewaschen und gestrocknet. So zubereitete Wolle bedarf nur die Hälfte der gewöhnlich erforderlichen Oelmengen.

418. A. Henn'nger, aus Paris 28. December 1873.

Academie, Sitzung vom 8. December.

Hr. N. Lockyer legt der Academie eine Abhandlung über die in der Sonne existirenden Elemente vor; er hat neben den schon bekannten einfachen Körpern noch Strontium, Cadmium, Kupfer, Cerium, Uranium und Kalium aufgefunden. Gestützt auf eine Reihe Betrachtungen, welche hier wiedergeben zu weitläufig wäre, und unter Annahme der Zerlegbarkeit unserer Elemente in einfachere Körper stellt er folgende Hypothese auf.

Die Elemente existiren nicht als solche in der Sonnenatmosphäre sondern befinden sich, unter dem Einflusse der enormen Temperatur in dissociirtem Zustande, theilweise oder vollständig in ihre einfacheren Bestandtheile zerlegt. Daraus erklärt sich, warum so viele Elemente noch nicht in der Sonne haben nachgewiesen werden können, da dieselben entweder vollständig zerlegt oder unter einem so niedrigem Drucke existiren, dass man noch keine Absorptionslinien in dem sichtbaren Sonnenspectrum hat beobachten können; solche werden sich wahrscheinlich in dem ultravioletten Theile finden.

Hr. Berthelot, hieran anknüpfend, legt die Ansicht dar und stützt sie auf sehr triftige Gründe, dass die Hypothese des Herrn Lockyer über die progressive Zersetzung der Elemente unter dem Einflusse der Temperatur wenig wahrscheinlich sei. Die bis jetzt als Elemente angesehenen Körper besitzen in der That gewisse positive Charaktere, welche die zusammengesetzten Körper nicht theilen: es sind dies die Beziehungen, welche zwischen der specifischen Wärme, der Dichte in Gasform und dem Atomgewichte eines Körpers existiren, Beziehungen, die von der Temperatur unabhängig sind. Der Gegensatz, welcher bei Zugrundelegung dieser Beziehungen zwischen unsern heutigen Elementen und ihren Verbindungen besteht, und den Herr Berthelot an mehreren Beispielen klar darthut, zeigt, dass die Elemente nicht Verbindungen nach Art und Weise der Verbindungen der Elemente sein können. Es folgt jedoch nicht hieraus, dass die Zerlegung der Elemente in einfachere Körper theoretisch unmöglich wäre; aber in jedem Falle müsste diese Zerlegung von Erscheinungen ganz anderer Art begleitet sein, als die, welche bis heute die Zersetzung unserer zusammengesetzten Körper bedingen.

Die HH. A. Scheurer-Kestner und Ch. Meunier-Dollfus haben Analysen einer Reihe von Steinkohlensorten von Donetz und Tóula (Russland) ausgeführt und gleichzeitig die Verbrennungswärme derselben bestimmt. Es wurden folgende Zahlen erhalten:

	Anthracit von Grouchevski (Don).	Steinkohle von Mloucki (Don).
Kohlenstoff	91.20	89.97
Wasserstoff	1.27	4.43
Sauerstoff, Stickstoff) u. Spuren Schwefel)	1.88	3.98
Asche	1.57	0.23
Wasser	4.08	1.39
	100.00	100.00
Verbrennungswärme	7855 Cal.	8546 Cal.

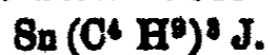
	Steinkohle von Galunboski (Don.)	Braunkohle (Regit. Riazan.)
Kohlenstoff . . .	77.47	54.87
Wasserstoff . . .	4.75	4.49
Sauerstoff, Stickstoff u. Spuren Schwefel	11.48	14.89
Asche	1.42	16.86
Wasser	4.88	9.39
	100.00	100.00
Verbrennungswärme	7505 Cal.	5794 Cal.

Diese Resultate zeigen von Neuem, dass es unmöglich ist, aus der Zusammensetzung einer Kohle ihre Verbrennungswärme zu berechnen.

Academie, Sitzung vom 15. December.

Hr. A. Cahours hat eine Reihe Metallderivate des Gährungsbutylalkohols bereitet.

Zinnbutyl. $\text{Sn}(\text{C}^4\text{H}^9)_2$. Man erhält das Jodid dieses Radicals durch Erhitzen von Jodbutyl mit 6procentiger Zinnatriumlegirung auf 100° . Dasselbe stellt eine gelbliche bei $292\text{--}296^\circ$ siedende Flüssigkeit dar, die bei 15° die Dichte 1.540 besitzt; seine Formel ist



Mit feuchtem Kali destillirt, liefert es das entsprechende Hydrat als feste, amorphe, destillirbare und sehr alkalische Masse; dasselbe verbindet sich direct mit Säuren zu Salzen.

Neben dem flüssigen Jodid erhält man eine geringe Menge eines krystallisirten Körpers, der wahrscheinlich $\text{Sn}(\text{C}^4\text{H}^9)_2\text{J}_2$ ist.

Quecksilberbutyl. $\text{Hg}(\text{C}^4\text{H}^9)_2$. Wird in derselben Weise wie Quecksilberäthyl dargestellt; es bildet eine farblose, bei 206 bis 207° siedende Flüssigkeit, welche bei 15° die Dichte 1.835 besitzt. Sein Geruch ist schwach in der Kälte. Es verbindet sich sehr heftig mit Jod- und Brom und liefert sehr wahrscheinlich Jod- und Brommercurbutyl $\text{Hg}(\text{C}^4\text{H}^9)\text{Br}$. Das entsprechende Hydrat ist in Wasser löslich und reagirt stark alkalisch.

Zinkbutyl. Durch Erhitzen von Quecksilberbutyl mit Zink auf $120\text{--}130^\circ$ dargestellt, bildet es eine farblose, bei $185\text{--}188^\circ$ siedende Flüssigkeit, die an der Luft weisse Nebel verbreitet und sich freiwillig entzündet, wenn die Temperatur etwas hoch ist.

Arsen wirkt direct auf Jodbutyl ein, wenn man beide Körper auf $175\text{--}180^\circ$ erhitzt.

Aluminiumbutyl. $\text{Al}^3(\text{C}^4\text{H}^9)_6$. Farblose Flüssigkeit, welche man durch Erhitzen von Quecksilberbutyl mit Aluminium auf 120 bis 125° darstellt.

Die Reactionen dieser Verbindungen sind denen der niederen Homologen vollständig ähnlich.

Kieselsäurebutyläther. $\text{Si}(\text{OC}^4\text{H}^9)^4$. Man fügt allmählich 79 Grm. Butylalkohol zu 51 Grm. Siliciumchlorid und unterwirft die Mischung der Destillation. Man erhält so den Kieselsäurebutyläther als eine bei $256\text{--}260^\circ$ siedende farblose Flüssigkeit. Dichte bei $15^\circ = 0.953$. Wasser zersetzt ihn nur langsam, Kalilauge rasch in Butylalkohol und Kieselsäure.

Oxalsäurebutyläther. $\text{C}^2\text{O}^2(\text{OC}^4\text{H}^9)^2$. Durch Destillation von entwässerter Oxalsäure mit Butylalkohol dargestellt, bildet er eine farblose, bei $224\text{--}226^\circ$ siedende Flüssigkeit, von der Dichte 1.002 bei 14° . Wasser zersetzt den Aether langsam; alkoholisches Kali erzeugt damit butyloxalsaures Kalium, Ammoniak und Oxamid, alkoholisches Ammoniak Butyloxamethan.

Chemische Gesellschaft, Sitzung vom 19. December.

Hr. Radominski berichtet über ein neues Mineral von Kararwet. Dasselbe ist ein Fluorphosphat des Ceriums; es krystallisirt in grossen Prismen, die bis zu 1 Kilogramm wiegen. Durch seinen Fluorgehalt unterscheidet es sich von dem Monazit.

Hr. Riban macht der Gesellschaft eine Mittheilung über das Tereben und über die Umwandlung des Terpentinöls in Tereben und Cymol. Er erinnert, dass er seine Untersuchungen über diesen Gegenstand schon vor längerer Zeit der Gesellschaft vortragen hat¹⁾.

Am 1. September, d. ist 6 Monate nach der ersten Veröffentlichung machte Hr. Orłowski (die Untersuchungen des Hrn. Riban ohne Zweifel nicht kennend) auf der Versammlung der russischen Naturforscher²⁾ eine Mittheilung über denselben Gegenstand und gelangt zu denselben Resultaten. Hr. Riban reclamirt daher die Priorität für seine Arbeit, welche ihm in vollem Rechte zukommt, wenn man die Data der Veröffentlichungen der beiden Verfasser vergleicht.

Hr. Riban widerlegt sodann die Einwände, welche ihm von Seiten des Hrn. Wright über die Verwandlung des Terpentinöls in Cymol zu Theil geworden³⁾. Nach der Meinung des letzteren Chemikers „bildet sich das von Hrn. Riban bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Terpentinöl erhaltene Cymol nicht in Folge einer Oxydation des Wasserstoffs des Terpentinöls durch den Sauerstoff der Schwefelsäure, sondern präexistirt fertig gebildet in dem angewendeten Oele.“ Hr. Wright bringt mehrere Gründe bei; Hr. Riban antwortet kurz auf die drei ersten, welche nicht direct diesen Gegen-

¹⁾ Siehe Bulletin de la Société chimique t. XIX, p. 242; 21. Februar 1878; t. XX, p. 101 und diese Berichte 1878 S. 199 und 1264.

²⁾ Diese Berichte 1878, S. 1255.

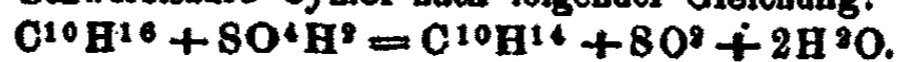
³⁾ Journal of the Chemical Society, 2. Reihe t. XI.

stand betreffen, da sie sich auf mit dem Terpentinöl isomere Kohlenwasserstoffe beziehen. Was das vierte Argument anbetrifft, so widerlegt es Hr. Riban direct durch Versuche. Hr. Wright hatte folgenden Versuch angestellt: er hatte Terpentinöl vorsichtig mit Schwefelsäure behandelt und die Entwicklung einer zu vernachlässigenden Menge schwefliger Säure beobachtet, aber dennoch beim Destilliren des Produktes in einem Dampfstrom 3 pCt. Cymol erhalten. Dasselbe präexistirt daher in dem Terpentinöl. — Hr. Riban bemerkt hierzu, dass er zu allen Versuchen reines, bei 156—160° siedendes Terpentinöl angewandt, dass er dasselbe mit der möglichst geringen Menge Schwefelsäure behandelt hat (Bedingung, unter der das Cymol in geringerer Menge entstehen muss), und dass er dennoch 7—8 pCt. Cymol, also mehr als das Doppelte der nach Hrn. Wright in dem Oele präexistirenden Menge erhalten hat. Setzt man andererseits zu mit Eis abgekühltem Terebin nach und nach $\frac{1}{2}$ Schwefelsäure in der Art, dass die Temperatur der Mischung nie + 5° übersteigt und überlässt das Ganze während 16 Stunden bei 0° sich selbst, so bemerkt man eine Entwicklung von schwefliger Säure, die rasch zunimmt, wenn man die Mischung sich auf Zimmertemperatur erwärmen lässt. Führt man denselben Versuch bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur aus, so findet die Entwicklung von Schwefligsäureanhydrid schon statt, ehe man die ganze Menge der Schwefelsäure zugesetzt hat. In beiden Fällen ist Cymol gebildet worden, welches man durch Waschen der Kohlenwasserstoffschicht, Destilliren mit Wasserdampf und Rectification abscheiden kann. Man erhält 8—10 pCt. Cymol (173—177° siedend).

Auf Grund seiner älteren, sowie der heutigen Versuche glaubt Hr. Riban seine früheren Schlussfolgerungen anfrecht erhalten zu müssen:

1) Das Terpentinöl liefert bei der Destillation mit Schwefelsäure Terebin und Cymol neben Schwefligsäureanhydrid und Wasser.

2) Das Terebin selbst giebt schon in der Kälte unter dem Einflusse der Schwefelsäure Cymol nach folgender Gleichung:



Hr. Riban stellt übrigens nicht in Abrede, dass das Terpentinöl kleine Mengen Cymol enthält, die möglicherweise von einer Oxydation unter dem Einflusse des Sauerstoffes der Luft oder des Ozons, der sich beim Stehen des Oels an der Luft bildet, herrühren können. Die von Hrn. Wright angegebene Menge (3 pCt.) ist aber wahrscheinlich schon zu gross, da die Schwefelsäure schon in der Kälte das Terpentinöl oxydirt.

Endlich führt Hr. Riban an, dass H. Orłowsky, der sechs Monate nach ihm Untersuchungen über diesen Gegenstand veröffentlichte, genau zu denselben Schlussfolgerungen gelangt ist; dass dieser Che-

miker sogar beobachtete, dass die Menge Cymol bei fortgesetzter Behandlung mit Schwefelsäure die des Terebens übersteigen kann.

Hr. Berthelot legt der Gesellschaft Untersuchungen über die Stabilität und die Zersetzungsweisen der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs vor.

Stickstoffoxydul N^2O . Dieses Gas erleidet bei 500° nur spurenweise Zersetzung; unter dem Einflusse des electricen Funkens wird es rasch zerlegt und liefert zuerst N und O, später N, O und NO^2 ; in keiner Phase der Zersetzung entsteht NO.

Stickstoffoxyd NO. Es ist die wenigst beständige von allen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs. Bei 500° liefert sie N^2O , O und NO^2 ; aber die Zersetzung ist nicht vollständig, sondern erreicht bald (nach einer Stunde) eine Grenze; es ist sehr zu beachten, dass hier Gleichgewicht eintritt, ohne dass eine der Zersetzung entgegengesetzte Reaction stattfindet. — Der electriche Funke zerlegt das Stickstoffoxyd rasch; nach einer Minute ist schon $\frac{1}{2}$ zu N^2O , NO^2 und N zersetzt; nach fünf Minuten sind 75 pCt zerlegt unter Bildung von 12 pCt. N^2O , 32 pCt. NO^2 und N. Nach einer Stunde ist N^2O fast vollständig wieder verschwunden, man findet aber noch 12 pCt. NO; endlich nach 18 Stunden hat auch NO^2 bedeutend abgenommen, und man findet eine Mischung von 46 pCt. N, 34 pCt. O und 12 pCt. NO^2 .

Die Untersalpetersäure NO_2 ist bei 500° beständig. Lässt man electriche Funken durch den Dampf der Verbindung schlagen, so findet man nach einer Stunde nur noch 23 pCt. NO^2 ; nach 18 Stunden enthält das Gas 28 pCt. N, 56 pCt. O und 14 pCt. NO^2 ; diese Verhältnisse bleiben constant.

Wenn Stickoxyd, NO, Sauerstoff fixirt, so bildet sich zuerst N^2O^3 und erst später NO^2 , wie aus der Einwirkung der beiden Gase bei Gegenwart von verdünnter Kalilauge hervorgeht: es bildet sich dabei nämlich nur Kaliumnitrit und kein Nitrat.

Welches auch der Ueberschuss von NO im Vergleiche zu O sein mag, es entsteht immer neben N^2O^3 eine gewisse Menge NO^2 ; das Salpetrigsäureanhydrid existirt daher im theilweise dissociirten Zustande und ist nur bei Gegenwart einer gewissen Menge seiner Zersetzungsprodukte beständig.

Hr. Berthelot hat ferner einige salpetrigsäure Salze in vollkommen reinem Zustande bereitet, so das Bariumsalz



welches in grossen, prismatischen, durch Pyramiden zugespitzten Krystallen anschiesst, ferner das Ammoniumsalz $NO^2(NH^4)$, durch Doppeltzerlegung zwischen Ammoniumsulfat und Bariumnitrit und Verdunsten der Flüssigkeit im luftverdünnten Raume. Dasselbe krystallisirt und ist im trockenen Zustande ziemlich haltbar, im feuchten Zustande zer-

setzt es sich freiwillig. Es explodirt gegen 60° oder durch Schlag fast eben so heftig, wie Nitroglycerin.

Die wässrige Lösung zersetzt sich um so rascher, je concentrirter sie ist. — Dasselbe Salz kann auch durch directe Vereinigung von NO, O und NH³ bereitet werden; man hat nur die trockenen Gase in einem Rohre zusammentreten zu lassen. Ein Theil des Ammoniaks wird vollständig verbrannt und liefert das zur Bildung des Ammoniumsalztrits erforderliche Wasser.

Hr. Berthelot macht endlich einige Angaben über die Darstellung von Salpetersäureanhydrid N²O⁵. Er hat das von Weber aufgefundene Verfahren dahin abgeändert, dass er bei der Mischung der wasserfreien Phosphorsäure mit der Salpetersäure stark abkühlt und Sorge trägt, dass die Temperatur 0° nicht übersteigt. Er wendet 71 Th. P²O⁵ und 63 Th. NO²H an, bringt die teigartige Mischung in eine sehr gestümmte Retorte und erhitzt gelinde. Im Anfang bläht sich die Masse bedeutend auf, sodass nur sehr vorsichtig erhitzt werden darf. In der abgekühlten Vorlage erhält man direct Krystalle von reinem Salpetersäureanhydrid. Das Verfahren Weber's liefert, wenn man die von Hrn. Berthelot angegebenen Abänderungen beobachtet, eine ganz vorzügliche Ausbeute. Das Anhydrid verdunstet rascher, als es das Wasser der Luft anzieht.

419. Specifications von Patenten für Frankreich.

95625. Scala. „Verbesserungen bei der Indigofärberei.“

Datirt 14. Juni 1872.

Zweck der Erfindung ist, Wollstoffe oder Baumwollengarn mit Indigo dauerhaft zu färben und dabei durch Anfärben der Stoffe mit einem anderen Farbstoff eine bedeutende Ersparnis an Indigo zu erzielen.

1) Färben von Wolle und Tuch. Man taucht den Stoff 10 Minuten lang in ein aus Wasser und Orlean bereitetes und auf 70—80° erhitztes Bad, wäscht mit Wasser und bringt ihn in ein zweites Bad von 40° Temperatur, welches 8—4 Kilogramm Orseilleblau und eine gewisse Menge Schwefelsäure auf 50 Kilogramm Wolle enthält. Nachdem die Wolle 10 Minuten darin verweilt, bringt man das Bad zum Kochen, lässt weitere 15 Minuten eintauschen, wäscht mit viel Wasser und bringt endlich die so vorbereitete Wolle in die Indigküpe.

2) Zum Färben von blauem Militärtuch ersetzt man den Orlean durch Anotia und fügt 1.5—2 Kilogramm Krapp, oder 2—3 Kilogramm Sandelholz oder Catechu auf 50 Kilogramm Wolle zu.

3) Beim Färben der Baumwolle verfährt man wie bei Wolle, nur ändert man die Proportionen der Farbstoffe ab, je nach der zu ersiehenden Nuance.

95649. Jaubert. „Universalcaffé.“

Datirt 27. Juni 1872.

Durch Rösten von Spinatsamen nach einem nicht angegebenen Verfahren soll ein dem Caffé ersetzendes Product erhalten werden.

95729. Ames. „Härten von Stahl.“

Datirt 29. Juni 1872.

Wenn man eine Stahlstabe in Berührung mit einer sich sehr rasch drehenden Fische bringt, so erlangt die erstere eine bedeutend größere Härte, als beim Härten nach Erhitzen bis zur Weissgluth. Der Patentinhaber wendet dazu ein mit Schmirgel belegtes Rad von 25 Cent. Durchm. an, welches mehr als 1800 Umdrehungen per Minute macht. Der Stahl härtet sich so bis auf $\frac{1}{16}$ Millim. Tiefe.

95732. Cory. „Agglomeriren von Kohlenklein.“

Datirt 27. Juni 1872.

Das Brennmaterial wird mit Cement, Kalk oder einem plastischen Thon gemischt und etwas kieselbares Natron oder Kali (Wasserglas) hinzugesetzt. Man wendet 2—4 Theile Wasserglas, 4—5 Theile Cement auf 100 Theile Kohlenklein an. Die Mischung wird in einer Art Mühle gemahlen und mittelst einer besonderen Maschine, welche die Specification beschreibt, geformt.

95742. Lafond-Caillet, Barcelona. „Apparat zur Gasbereitung.“

Datirt 27. Juni 1872.

Das Patent enthält die Beschreibung eines einfachen Apparates zur Gasbereitung im Kleinen, ohne Gefahr, mit allen festen oder flüssigen Brennstoffen. Die Vorrichtung, welche keiner Leitung bedarf, soll zur Gasbereitung in kleineren Orten (Eisenbahnstationen, Schiffen etc.) dienen.

95757. Sinclair. „Behandlung der erschöpften Laugen von der Papierfabrication.“

Datirt 25. Juni 1872.

Es wird hier ein Apparat beschrieben, der zum Eindampfen der erschöpften alkalischen Laugen, welche von der Behandlung des Holzes oder anderer zur Papierbereitung angewandeter Stoffe herrühren, dienen und eine vortheilhafte Wiedergewinnung der Soda erzielen soll. Derselbe besteht aus einer Art Thurm oder Stule, die innerhalb von zickzackförmigen Kanälen durchzogen ist. Die Feueergase durchstreichen dieselben von unten nach oben, während die erschöpften Laugen oben aus einem über dem Thurm liegenden Reservoir zugelassen werden und folglich immer heissere Luft antreffen und endlich unten in zwei Reihen übereinanderliegender Sohlen angelangen, wo die Zerstörung der organischen Bestandtheile stattfindet.

95762. Aussedat, Chevènes-sur-Anney. „Verfahren zur Erhaltung von Papierbrei aus Holz.“

Datirt 9. Juli 1872.

Das in Späne geschnittene Holz wird bei niedrigem oder hohem Drucke feuchtem Wasserdampf ausgesetzt, mit oder ohne Zusatz von Lösungsmitteln für die hartartigen und incrustirenden Bestandtheile des Holzes; als solche sollen angewendet werden: Alkohol, Benzol, flüchtige Oele, Glycerin, Alkalien, Kalk, Natronsalz etc. Der Apparat besteht aus einem gewöhnlichen horizontalen oder verticalen Dampfkessel, der in 2 Abtheilungen getheilt ist; die obere ist zur Aufnahme des Holzes, die andere zur Erzeugung des Wasserdampfes bestimmt.

Zur Fabrication weisser Papiere verfährt man folgendermassen. Man füllt den Kessel soweit mit Wasser, dass das Holz vollkommen durchfeuchtet ist, erhitzt und öffnet den Hahn, um den gebildeten Dampf anströmen zu lassen. Sobald das Niveau des Wassers des Kessels durch Verdampfen bis zu einem bestimmten Punkte gesunken ist, schliesst man den Hahn, lässt den Druck auf mehrere Atmosphären steigen und erhält ihn während einer bestimmten Zeit. Das Holz wird so direct in Papierbrei verwandelt. —

Dem Wasser kann man auch die oben aufgezählten Lösungsmittel setzen und zwar in mit der Holzart wechselnden Menge. Nach beendigter Operation wird

der Kessel geleert und die Alkalien, im Falle solche angewendet, aus den Wässern wiedergewonnen. —

Der Patentinhaber behält sich ausserdem vor, sein Verfahren zum Rosten des Hanfes und Abrinden anderer textiler Stoffe anzuwenden.

95803. Dorsett. „Verbesserungen bei der Anthracengewinnung.“

Datirt 1. Juli 1872.

Die Verbesserungen bestehen darin, dass man die schweren Steinkohlenöle, welche nach der Destillation der leichten Öle in den Destillationsapparaten zurückbleiben, direct abkühlt und dann den auskristallisirenden Theil, der hauptsächlich aus Anthracen besteht, abfiltrirt. Die dazu dienenden Filter sind aus feinem Drahtnetz angefertigt und, wenn nöthig, mit Baumwollen- oder Wollenstoff ausgekleidet.

95822. Tellier. „Conserviren von Butter, Eiern, Gemüseu etc.“

Datirt 4. Juli 1872.

Das Verfahren besteht in der Anwendung der Kälte, unter gleichzeitiger Abhaltung von Luft oder Feuchtigkeit. Butter und Milch können als solche zum Gefrieren gebracht werden und halten sich in diesem Zustande beliebig lange. Bei Gemüseu entfernt man zuerst durch Trocknen eine gewisse Menge Wasser und setzt sie dann der Kälte aus.

95832 und Zusätze. Constantin. „Glaser für gewöhnliche Thongegenstände.“

Datirt 18. Juli 1872.

Die Glaser wird durch Auftragen von Wasserglas (kieselsaurem Kali — Natron) von 86° Baumé, allein oder mit Zusatz von 20g Mehl und 5g Kieselsäure hergestellt. Die dicke Flüssigkeit wird mittelst des Pinsels auf die halbgebrannten Gegenstände aufgetragen. Diese Glaser kann zum Glasiren von Statuetten oder anderen Verzierungsgegenständen angewendet werden; sie leistet auch vortrefliche Dienste als Glaser für gewöhnliche Töpferwaren, denn sie ist ganz unschädlich, da sie durch saure und fette Flüssigkeiten nicht angegriffen wird.

95833. Deiss. „Verbesserungen in der Fabrikation der Stearinsäure.“

Datirt 18. Juli 1872.

Die Verbesserungen bestehen in der Anwendung von Schwefelkohlenstoff zur Erhöhung der Flüssigkeit der Oelsäure und der daraus entspringenden Beseitigung des Warmpressens der rohen Stearinsäure. Der Zusatz von Schwefelkohlenstoff kann vor oder nach dem Kaltpressen der Säure geschehen. Man schmilzt die rohe Fettsäure in einem passenden Apparate und vermischt sie alsdann im flüssigen Zustande mit 20 pCt. Schwefelkohlenstoff, lässt erkalten und presst in der Kälte aus. Die so erhaltene Stearinsäure soll von Oelsäure frei sein.

95835. Doré, Honfleur (Calvados). „Chemisches Mittel zur Zerstörung von Insecten.“

Datirt 25. Juli 1872.

Es wird hier zur Zerstörung der Flöhe, Wanzen, Ameisen, Holzwürmer, sowie der Eier dieser Thiere, eine Mischung von 80 pCt. Schwefelkohlenstoff und 20 pCt. Petroleumessenz angewendet, welche man mit dem Pinsel aufträgt.

95843. Lyons, Lyon. „Vergolden der Gaze.“

Datirt 26. Juni 1872.

Die zu erhaltende Zeichnung wird unter Anwendung eines gewissen Pulvers, dessen Natur der Erfinder nicht angibt, auf die Gaze aufgedruckt, sodann die

Gaze auf beiden Seiten mit Blattgold belegt. Letzteres hängt nur auf der bedruckten Seite, an und man hat nur noch das überschüssige Gold wegzunehmen, um auf der Gaze die Zeichnung in Gold zu finden.

95846. Maussier, Saint-Etienne. „Bereitung und Anwendung von gallertartiger Kieselsäure.“

Datirt 22. Juli 1872.

Die Kieselsäure wird aus Gesteinen, Glasstücken und besonders aus Schmiede- und Puddelschlacken gewonnen. Die Kieselsäure wird mit Flussspath und Schwefelsäure behandelt und das erzeugte Fluoraluminium durch Wasser zersetzt. Die so erhaltene gallertartige Kieselsäure findet vielfältige Verwendungen; mit feuerfesten Körnchen, Quarz oder Thon gemengt, dient sie zur Herstellung feuerfester Steine; sie dient zur Reinigung der Schmiedeschlacken; endlich wird sie zur Herstellung der Sohlen der chemischen und metallurgischen Oefen angewandt.

95859 und Zusatz. Warner. „Verbesserungen bei der Fabrikation von Eisen und Stahl.“

Datirt 17. Juni 1872.

Englisches Patent No 189, 20. Januar 1872. Siehe diese Berichte V S. 884.

95873. Dubouch, Fort-de-France (Martinique). „Conserviren von Fleisch.“

Datirt 24. April 1872.

Der Erfinder ersetzt die Luft, welche, um das Haut-Abziehen zu erleichtern in das Bindegewebe der geschlachteten Thiere eingeblasen wird, durch Kohlensäure, Stickstoff, Wasserstoff etc. Die zu Stücken zerschnittenen Thiere werden alsdann in Kisten, welche geschmolzenes Fett, Butter oder Glycerin etc. enthalten, gelegt, auf 120–180° erhitzt, gleichzeitig ein Strom überhitzter Kohlensäure eingeleitet und endlich zugelöthet.

95881. Liautaud, Marseille (Dép. des Bouches du Rhône).

„Schnellgerben.“

Datirt 2. August 1872.

Die erste Operation besteht in einem Aufblähen der Häute durch Kohlensäure, welches die Absorption der die Fäulnisse verhindernden Stoffe erleichtern soll. Die Häute werden in mittelst Doppelboden erhitzte Kessel gebracht und Kohlensäure eingepumpt; wenn die Häute hinreichend aufgebläht sind, fügt man per Cubikmeter Wasser 50 Cubik-Centim. Ammoniak, ebensoviel Chlorkalklösung und einige Tropfen Bleisucce zu. Diese Behandlung genügt für Ziegen-, Hammel- und Kalbleder; das Rindleder muss weiter in der Gerbergrube behandelt werden.

95906. Fournier. „Seifenbereitung.“

Datirt 6. Juli 1872.

Das Verfahren bezweckt die Gewinnung des Glycerins bei der Seifenbereitung. Die Fette werden mit Kalk versetzt und die Kalkseife mit Pottasche oder Soda-lauge behandelt; es bildet sich unlösliches Kalcarbonat und Kali- oder Natron-seife. Das Glycerin befindet sich in der wässerigen, von der Kalkseife getrennten Flüssigkeit und wird wie gewöhnlich abgeschieden.

85919. Sellers. „Verbesserungen bei der Eisenbereitung.“

Datirt 9. Juli 1871.

Das Patent enthält besonders die Beschreibung eines Röhrenofens zur Benutzung der verlorenen Wärme.

95923. Tessié du Motay. „Raffinieren von Eisen.“

Datirt 6. Juli 1872.

Der Patentinhaber wendet einen dem Bessemer'schen Converter sehr ähnlichen Apparat an, der ihm gestattet, chemische Produkte in geschmolzenem Zustande durch die Eisenmasse zu treiben und so das Metall zu raffinieren und zu entkohlen. Er behält sich eine Methode zur Bereitung von Eisen, welches bis zur völligen Entfernung des Kohlenstoffs flüssig bleibt, vor. Er wendet eine specielle Schlacke an, die Kalk, Fluorcalcium, Eisen- und Manganoxyd enthält; dieselbe ist fähig, den Schwefel, den Phosphor und das Arsenik des Gusseisens zu binden. Dem Metalle setzt man Spiegeleisen oder Mangan Eisen zu; letztere Substanz, sowie reines Mangan, theilt dem schwefel-, phosphor- oder arsenikhaltigen Eisen Schweisbarkeit mit, wenn das Gusseisen, welches dasselbe erzeugt, vollkommen entkohlt worden.

95944. Hinde. „Eisen- und Stahlbereitung.“

Datirt 12. Juli 1872.

Englisches Patent No. 232, 24. Januar 1872. Diese Berichte V, S. 684.

95990. Stork & Cie. „Verbesserungen bei der Bereitung von Phosphaten.“

Datirt 15. Juli 1872.

Die Verbesserungen bestehen nach dem Patentinhaber:

1) In der Anwendung von Baryt, Strontian, Bleioxyd, oder der entsprechenden Carbonate, Sulfide, Sulfit, Hyposulfit oder Chloride zur Trennung der Schwefelsäure und Phosphorsäure.

2) In der Bereitung von dreibasischem Ammoniumphosphat $PO(OH)_3$ durch Wechselsersetzung zwischen saurem Calciumphosphat und Ammoniumsulfat oder durch Einleiten von Ammoniakgas in die durch Baryt gereinigte Phosphorsäure oder durch directes Sättigen derselben mit flüssigem Ammoniak.

3) In der Darstellung von Kalium und Natriumphosphat durch Erhitzen des Ammoniumphosphats mit Kali oder Natronlauge.

95993. Anthoine & Genaud, Paris. „Dynamitfabrikation.“

Datirt 20. Juli 1872.

Es wird hier vorgeschlagen, die Kieselsäure bei der Dynamitfabrikation durch ungeleimtes Papier zu ersetzen. Dasselbe wird nicht nur mit Nitroglycerin getränkt, sondern auch nach einander in Lösungen von Kaliumnitrat, Kaliumchlorat und Kaliumpicrat eingetaucht.

420. Titelübersicht der in den neuesten chemischen Journalen veröffentlichten Aufsätze (13—27. December).

I. Zeitschrift für analytische Chemie.

(Heft III.)

Abesser, O., Janz, W. und Märcker, M. Ueber die Methoden der Phosphorsäurebestimmung. S. 289.

Märcker, Max. Ueber die Bestimmung des Stickstoffs im Chilisalpeter. S. 281.

Löwe, Jul. Beziehungen zwischen Catechusäure und Catechugerbsäure. S. 285.

Pettersson, Otto. Beiträge zur quantitativen Bestimmung der Selensäure. S. 287.

Mohr, F. 1) Zur technisch-chemischen Gasanalyse. S. 290.

2) Neue Weingeistlampe. S. 291.

3) Bestimmung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff mit Jod. S. 292.

4) Ueber Traubenzuckerbestimmung, auf d. Kupferoxydul bezogen. S. 296.

- Pribram, E. 1) Neues Bürettengestell. S. 299.
 2) Neuer Gasbrenner. S. 300.
 Bohlig, E. Apparat zum Nachfüllen zu filtrirender Flüssigkeiten oder zum Auswaschen von Niederschlägen. S. 301.

II. Archiv der Pharmacie.

(Bd. 208, Heft 5.)

- Spiess, Ernst. Ueber das Trinkwasser der Stadt Bayreuth. S. 386.
 Mylius, E. Ueber ein Oxydationsproduct des Caryophyllins. S. 392.
 Wittstein, G. O. Ueber die Ermittlung des Ammoniaks. S. 397.
 Reichardt, E. Ueber Prüfung und Zusammensetzung von Fleischextract. S. 399.
 Schnauss, J. Seltene photographische Chemikalien. S. 402.
 Blass, J. C. Ueber den Werth der alkalischen Silberoxydlösung zur Bestimmung von organischen Stoffen in Wasser. S. 405.

III. Comptes rendus.

(No. 22.)

- Chevreul, E. Septième Note sur le guano. p. 1265.
 Laval, E. de. Sur l'emploi des tuyaux de plomb pour la conduite des eaux potables. p. 1271.
 Bobière, A. Sur les diverses conditions dans lesquelles le plomb est attaqué par l'eau. p. 1272.
 Champeillon. Sur l'emploi des tuyaux de plomb pour la conduite et la distribution des eaux destinées aux usages alimentaires. p. 1273.

IV. Journal für practische Chemie.

(No. 9—18.)

- Budde, E. Ueber die Einwirkung des Lichtes auf freies Chlor (Schluss). S. 385.
 Hlasiwetz, H. und Habermann, J. Ueber die Proteinstoffe. S. 397.
 Maly, Rich. und Donath, Jul. Beiträge zur Chemie der Knochen. S. 413.
 Göpner, C. Ueber das Wesen des Bleichkalkes. S. 441.
 Wolters, W. Qualitative und quantitative Bestimmung der unterchlorigen Säure neben Chlor, chloriger Säure und Chlorsäure. S. 468.
 Mittheilungen aus dem Laboratorium des Prof. Wiedemann:
 1) Einwirkung von Phosphorchlorür und von Benzoylchlorid auf Rhodankalium von L. Lösner (vorl. Notiz). S. 474.
 2) Zur Kenntnis des oxysulfocarbaminsauren Ammoniaks von Alfred Kretschmar. S. 474.
 3) Darstellung des geschwefelten Allophanäureäthers $\text{NH} \begin{matrix} \text{CONH}_2 \\ \text{COSC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ von B. Peitseh und F. Salomon. S. 477.
 Freiblich, E. Ueber Nitrocarbol (vorl. Mittheilung). S. 480.
 Schmitt R. und Bennewitz. Ueber Orthobichlorazophenol. S. 1.
 Ritthausen, H. Ueber Bestimmung des Stickstoffs der Eiweisskörper mittelst Natronkalk. S. 10.
 Berthelot. Ueber die Darstellung der Propionsäure mittelst Kohlenoxyd und über Bariumalkoholat. S. 22.
 Kolbe, H. Bemerkungen zu vorstehender Abhandlung. S. 27.
 Schneider, R. Ueber neue Schwefelsalze. S. 29.
 Kolbe, H. Vorläufige Mittheilung. S. 41.
 Lincke, E. Einwirkung von schmelzendem Kali auf Phenolparasulfosäure. S. 49.
 Bennewitz. Ueber Amido- und Diasophenolsulfosäuren. S. 50.
 Henry, C. Ueber die Derivate des Glycerins. S. 54.
 Gottlieb, J. 1) Ueber die Monochloreitraconsäure. S. 73.
 2) Ueber eine aus Citraconsäure entstehende Trichlorbutterssäure. S. 87.
 Gélis, A. Einwirkung des Schwefels auf Arsen. S. 89.
 Salomon, F. Ueber gemischte Aether der Xanthogensäure. S. 114.

- Fischer, Ferd. Verunreinigung eines Brunnens durch die Abfälle einer Gasanstalt. S. 128.
Grimeaux, E. Ueber ein Glycerin der aromatischen Reihe. S. 126.
Rüdorff. Ueber die maassanalytische Bestimmung des Ammoniaks in seinen Salzen. S. 134.
Vogel. Ueber das Verhalten der Milch zum Lackmusfarbstoff. S. 137.

V. Annales de Chimie et de Physique.

(IV. sér., T. XXX. Décembre 1878.)

- Berthelot. 1) Recherches calorimétriques sur l'état des corps dans les dissolutions. — Sur la constitution des sels acides en dissolution.
2) Sur le bisulfate de potasse anhydre et sur la chaleur de dissolution de l'acide sulfurique anhydre.
3) Sur le partage d'une base entre plusieurs acides dans les dissolutions.
Jacquemin, E. Le pyrogallol en présence des sels de fer.
Lorin. Sur les oxalines, nouvelle classe d'éthers des alcools polyatomiques proprement dits.
Becquerel, Ed. Observations sur un mémoire de M. Marchand, relatif à la mesure de la force chimique contenue dans la lumière du soleil.

General-Versammlung vom 14. December.

Präsident: Hr. A. W. Hofmann.

Der Präsident begrüsst die zahlreich versammelten Mitglieder mit folgender Ansprache:

Meine Herren!

Mit dem heutigen Abend kommt ein geschäftiges Vereinsjahr zum Abschluss, auf welches wir mit Befriedigung zurückblicken dürfen. Ob wir die mehr äusseren Anzeichen des Gedeihens ins Auge fassen, wie Erweiterung der Mitgliederliste und Zahl der eingelaufenen Mittheilungen, ob die Thätigkeit des Vereins, wo es sich um corporative Interessen der Fachgenossen handelte, ob endlich die Betheiligung an den wissenschaftlichen Bestrebungen der Zeit, immer muss das abgelaufene Jahr zu den erfolgreichsten der Gesellschaft gezählt werden.

Angesichts der umfangreichen geschäftlichen Aufgabe, welche für den heutigen Abend vorliegt, erwarten Sie nicht, dass ich die Versammlung mit mehr als den wichtigsten das Vereinsleben des Jahres betreffenden Notizen behellige.

Es liegt in der Natur der Sache, dass die Zahl der Mitglieder eines wissenschaftlichen Vereins allmählich eine Höhe erreichen muss, auf welcher sie sich, so lange die Blüthe desselben unbeeinträchtigt bleibt, von gelinden Schwankungen abgesehen, erhalten wird. Die Deutsche Chemische Gesellschaft ist, obwohl sie bereits sechs Jahre lang besteht, in diesem Stadium noch nicht angelangt, denn die Zahl der im letzten Jahre zugetretenen Mitglieder ist grösser gewesen als in den früheren Jahren mit Ausnahme der Gründungsjahre, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Zahl der Mitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft:

	12. Dec. 1868	11. Dec. 1869	14. Dec. 1870	14. Dec. 1871	14. Dec. 1872	14. Dec. 1873
Einheimische	122	137	148	136	138	153
Auswärtige	135	271	469	584	684	866
	257	408	617	720	822	1013

Das Verhältniss zwischen Einheimischen und Auswärtigen hat sich im Laufe des Jahres nur wenig verändert. Die Gesellschaft zählte

im vorigen Jahre 17 pCt. einheimische und 83 pCt. auswärtige Mitglieder; heute sind es 15 pCt. Einheimische und 85 pCt. Auswärtige. Beachtung verdient es, wie viele unserer auswärtigen Mitglieder dem deutschen Reiche nicht angehören; von je 100 Auswärtigen sind 65 des deutschen Reiches, 35 vertheilen sich über das Ausland.

In ähnlicher Weise wie die Liste der Mitglieder haben sich auch die „Berichte“ von Jahr zu Jahr erweitert, und grade im Laufe von 1878 zeigt sich die Vermehrung sowohl der eingelaufenen Mittheilungen, als auch der Seitenzahlen, welche sie einnehmen, in besonders auffallender Weise. Eine statistische Zusammenstellung dürfte auch hier erwünscht sein.

	1868	1869	1870	1871	1872	1878
Zahl der eingelaufenen Mittheilungen	96	251	276	288	304	420
Seitenzahl der „Berichte“	282	788	1137	1039	1180	1566

Die „Berichte“ sind in der That bereits über die legitimen Proportionen eines einzigen stattlichen Bandes hinaus angeschwollen und der Vorstand hat die Frage ernstlich in Erwägung ziehen müssen, wie sich für die Fluth der zuströmenden Mittheilungen ein geeignet eingefriedigtes Bett finden lassen möge, ohne dem lebendigen Verkehr der Gesellschaft mit ihren Correspondenten zu nahe zu treten. Unter diesen Umständen sieht der Vorstand mit lebhaftem Interesse der Entwicklung von Verhandlungen entgegen, welche im Augenblick mit den Herausgebern einer altberühmten Zeitschrift schweben. Ueber das Ergebniss dieser Verhandlungen, deren Ziel eine Vereinbarung ist, welche gleicherwünscht für die „Berichte“ wie für die fragliche Zeitschrift, zumal die Interessen aller Fachgenossen fördern müsste, wird Ihnen mein Nachfolger an dieser Stelle im nächsten Jahre des Näheren berichten.

Noch muss, ehe wir an die geschäftliche Aufgabe des Abends herantreten, des Verkehrs gedacht werden, welchen der Vorstand nach verschiedenen Richtungen hin gepflogen hat.

In der Generalversammlung des verflossenen Jahres ist bereits erwähnt worden, dass der Vorstand, dem Wunsche des Comité's der Vereinigung chemischer Fabrikanten Deutschlands für die Wiener Welt-Ausstellung entsprechend, einige seiner Mitglieder delegirt habe, an den Arbeiten des Comité's theilzunehmen. Diese Arbeiten, von deren Umfang nur diejenigen eine richtige Vorstellung haben können, welche den mannichfaltigen an das Comité gestellten Anforderungen näher zu treten hatten, sind im Anfange dieses Monats zum Schlusse gelangt. Vor seiner Auflösung hat das Comité an den Vorstand der Gesellschaft ein Schreiben gerichtet, welches ich der Versammlung vorlege.

Berlin, im December 1878.

An
den Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft
zu Berlin.

Das unterzeichnete Comité hatte sich die nicht leichte Aufgabe gestellt, einerseits die chemischen Industriellen Deutschlands zu möglichst allgemeiner Bethheiligung an der Wiener Weltausstellung zu bestimmen, andererseits dem auszustellenden Materiale eine einheitliche und geschmackvolle Anordnung zu geben.

Es ist nicht Sache des Comité's zu erörtern, in wie weit ihm diese Aufgabe gelungen ist; wohl aber giebt sich dasselbe der Hoffnung hin, dass die Mitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft, welche die Wiener Ausstellung besucht haben, zu der Ueberzeugung gelangt sind, dass kein Opfer an Zeit und Mühe geschenkt worden ist, um das vorgesteckte Ziel nach Kräften zu erreichen; jedenfalls glaubt sich das Comité zu dem Ausspruche berechtigt, dass die deutsche chemische Industrie auf der diesjährigen Weltausstellung zum ersten Male in einer ihrer Bedeutung würdigen Weise vertreten war, und dass sich ihre Ausstellung unter denen aller übrigen Länder auf das rühmlichste ausgezeichnet hat.

Zu diesen Erfolgen haben aber die Mitglieder des Vorstandes der Deutschen Chemischen Gesellschaft, welche zu den Arbeiten des Comité's delegirt waren, nicht wenig beigetragen. Im Begriffe, die ihm übertragene Thätigkeit zum Abschluss zu bringen, glaubt daher das Comité im Sinne sämtlicher Mitglieder der Vereinigung chemischer Fabrikanten Deutschlands zu handeln, wenn es dem Vorstande der Deutschen Chemischen Gesellschaft seinen Dank ausspricht für die Bereitwilligkeit, mit der er durch die von ihm Delegirten die Interessen der Vereinigung gefördert hat.

In der Ueberzeugung, dass sich das Band, welches deutsche Wissenschaft und deutsche Industrie umschlingt, durch solch gemeinsam vollbrachte Arbeit und gemeinsam errungene Erfolge noch enger geknüpft hat, unterzeichnen

Hochachtungsvoll

im Namen des Comité's der Vereinigung chemischer Fabrikanten Deutschlands für die Wiener Weltausstellung:

A. Beringer. A. Brüning. F. W. Hasenclever. Hans Hermann.
B. Hübener. C. A. Martins. E. Schering. Sattler. O. Schür.
Th. Würtz.

Ich glaube im Sinne der von dem Vorstande Delegirten zu sprechen, wenn ich die Versammlung versichere, dass dieselben mit grosser Befriedigung auf ihre Beziehungen zu dem Comité zurückblicken und

sich glücklich schätzen, auch ihrerseits zum Gelingen der grossartigen Wiener Ausstellung ein Scherflein beigetragen zu haben.

Der Vorstand der Gesellschaft hat indessen sein Interesse für die diesjährige internationale Ausstellung auch noch in anderer Weise bekundet. Auf seine Bitte haben sich zwei unserer geschätzten auswärtigen Mitglieder, die Herren A. Bauer und J. Stingl in Wien, der mühevollen Aufgabe unterzogen, einen chemischen Führer durch die Wiener Welt-Ausstellung auszuarbeiten, welcher — ich kann hier aus eigener Erfahrung sprechen — von Vielen der Gesellschaft Angehörigen beim Besuche des Praterpalastes mit grossem Vortheil benutzt worden ist. Das Maass der Dankbarkeit, welche der Verein den genannten Herren schuldet, wird erhöht durch die Uneigennützigkeit, mit welcher dieselben auf die ihnen für ihre Mühe gebotene Entschädigung zu Gunsten des Fond für das Liebig-Denkmal verzichtet haben.

Und hier ist der Ort, in wenigen Worten an den Impuls zu erinnern, welchen die Deutsche Chemische Gesellschaft für die Errichtung dieses Denkmals gegeben hat.

Wie der Versammlung bekannt ist, hat der Vorstand am 28. April, am ersten Tage nach dem Tode Liebig's, an welchem die Gesellschaft zusammentrat, mit Stimmeneinhelligkeit beschlossen, dass das Andenken des grossen Forschers durch Errichtung eines Standbildes zu ehren sei, und alsbald eine Commission ernannt, welche mit den einleitenden Schritten zur Ausführung dieses Beschlusses betraut ward. Wie in Folge dieser Anregung Männer aller Länder und aller Berufskreise für die Verwirklichung dieses Gedankens zusammengetreten sind, wie gleichzeitig in München ein dasselbe Ziel anstrebender Verein ins Leben getreten war, wie eine Verschmelzung beider Vereine herbeigeführt wurde, endlich wie sich von dem nunmehr gebildeten grossen internationalen Comite zahlreiche Localcomités abgezweigt haben, welche es übernahmen das Unternehmen in engeren Kreisen zu fördern, ist den Mitgliedern seiner Zeit durch die „Berichte“ bekannt geworden.

Die Erwartungen, zu welchen eine so lebhafte und allseitige Theilnahme für die Angelegenheit berechtigte, sind bis jetzt wenigstens nur theilweise in Erfüllung gegangen. Die Totalsumme der für das Liebig-Denkmal bis jetzt eingesendeten Beiträge beträgt noch nicht ganz 40.000 Reichsmark.

Nun ist allerdings nicht zu verkennen, dass die finanziellen Krisen d' letztverflossenen Monate den Sammlungen nicht günstig gewesen sind, auch darf nicht unerwähnt bleiben, dass zahlreiche weitere Beiträge bereits angemeldet, auch noch mehrere grössere Summen von Corporationen in Aussicht gestellt sind, immerhin aber scheint es dem Vorstände, dass die gezeichnete Summe in gar keinem Verhältnisse

steht zu der Bedeutung des Mannes, um dessen Andenken es sich handelt. Der Vorstand richtet deshalb an sämtliche Glieder der Gesellschaft die dringende Bitte, den Eifer für die edle Sache nicht erkalten zu lassen, sondern auch in dem neuen Vereinsjahre — ein Jeder in seinem Kreise — für das Denkmal unseres grossen Forschers nach Kräften thätig zu sein.

Was den Verkehr des Vorstandes mit einzelnen Mitgliedern der Gesellschaft angeht, so ist hier nur wenig zu verzeichnen.

Dem schon in der vorigen Generalversammlung erwähnten, von Hrn. H. Baumbauer in Frankenberg ausgesprochenen Wunsche, dass den „Berichten“ das Inhaltsverzeichnis der gleichzeitig erscheinenden deutschen chemischen Zeitschriften beigelegt werden möge, ist in erweiterter Fassung entsprochen worden, und es werden solche „Titelübersichten der in den neusten Journalen veröffentlichten Aufsätze“, deren Abfassung sich der Bibliothekar der Gesellschaft Herr A. Pinner mit dankenswerthem Eifer unterzogen hat, seit dem Anfange des laufenden Jahres den „Berichten“ beigegeben.

Eine ähnliche die Vervollkommnung der „Berichte“ anstrebende Neuerung ist im Laufe des Jahres von Hrn. F. Beilstein in Petersburg angeregt worden. Derselbe macht nämlich den Vorschlag, einen provisorischen Index über die erste Hälfte der „Berichte“ zu veröffentlichen, damit das Nachschlagen der neuesten Literatur erleichtert werde. Der Vorstand erkennt die hohe Zweckmässigkeit dieses Vorschlages an, und es sind bisher nur finanzielle Bedenken gewesen, welche sich der Ausführung desselben hindernd in den Weg gestellt haben.

Dagegen gereicht es dem Vorstande zu besonderer Freude, dem von Hrn. R. Bender in Kissingen ausgesprochenen Wunsche, dass die „Berichte“ eine gute Photographie Liebig's bringen möchten, alsbald zu entsprechen. Sie wird ebenso wie die Gustav Rose's dem laufenden Jahrgange beigegeben werden.

Noch muss, was die „Berichte“ anlangt, erwähnt werden, dass die ursprünglich von Hrn. V. v. Richter, später kurze Zeit lang von Hrn. F. Wreden besorgte Correspondenz aus Russland nunmehr in die Hand des Hrn. A. Kuhlberg übergegangen ist, welcher sie unter den Auspicien der russischen chemischen Gesellschaft erstatten wird.

Von beklagenswerthem Umfang ist die Todtenliste der Gesellschaft. Nicht weniger als neun Mitglieder sind dem Verein in diesem Jahre durch den Tod entrissen worden, nämlich Justus v. Liebig, Gustav Rose, E. Schulze, H. Ludwig, C. A. Knop, Georg Merck, L. Glutz, H. Siegmund und Paul Eymann.

Der schmerzliche Verlust, den wir durch Liebig's Tod erlitten, ist noch frisch in Aller Erinnerung. Im Vorstande ist begreiflich der Wunsch rege geworden, dem grossen Forscher auch in den „Berichten“ ein würdiges Denkmal zu errichten. Es hat sich aber bisher

noch keine Feder gefunden, welche sich dieser ebenso dankenswerthen wie schwierigen und umfangreichen Arbeit hat unterziehen wollen. Auch war für eine solche Arbeit bisher kaum ein hinreichendes Maas von Zeit gegeben. Wer es unternähme, das Lebensbild des herrlichen Meisters zu zeichnen, der müsste schon einige Jahre der würdigen Lösung dieser Aufgabe widmen.

Eine Skizze des Lebens unseres unvergesslichen Vicepräsidenten G. Rose hat Hr. Rammelsberg die Güte gehabt, für die Berichte zu entwerfen. Der von Hrn. Bannow verfasste Nekrolog von E. Schulze ist bereits in den „Berichten“ erschienen. Hr. Geuther hat dem Vorstände Mittheilungen über H. Ludwig's, Hr. Paalzow über C. A. Knop's Leben gemacht, denen ich einige Erinnerungen an Georg Merck beifüge.

Ueber L. Glutz (Bickenbach bei Olten, Schweiz) liegen uns keine biographische Notizen vor, allein die zahlreichen Arbeiten, welche dieser junge Chemiker im Laufe von nur wenigen Jahren veröffentlicht hat, sind ein ebrenvolles Zeugniß seiner umfassenden Kenntnisse und seines ausdauernden Fleisses. Wir erinnern an die Mittheilungen über die Darstellung von Chlorsalzsäure, Chlorphenyl, phosphorsaures Phenyl und Diphenylphosphorsäure, über Chlorphenylschwefelsäure und Oxysulfobenzid und die Derivate desselben, über Rhodanaethylsulfverbindungen, Pseudoschwefelcyan, Verwandlungen der Persulfocycansäure und Monochloraceton; ferner an verschiedene mit R. Schmitt gemeinschaftlich ausgeführte Untersuchungen, Verwandlung von Cyan in Oxamid, Carboxyldisulfodiaethyl und Diazverbindungen. Einige dieser Arbeiten sind auch in den „Berichten“ veröffentlicht.

Auch über H. Siegmund (Mediasch, Siebenbürgen) hat der Vorstand nähere Nachrichten nicht erhalten; die Literatur verzeichnet eine mit P. Juhász gemeinschaftlich ausgeführte Analyse der Quelle von Vöslau.

Paul Eymann aus Vevay hatte sich seit einigen Semestern in Berlin dem Studium der Chemie gewidmet. Das Schicksal hat ihm nicht vergönnt, auf dem Felde, welches er mit ungetheilte Hingebung zu bebauen begonnen hatte, eine Frucht zu zeitigen. Von dem Wunsche beseelt, seine wissenschaftliche Ausbildung zu beschleunigen, um möglichst bald zur Stütze seiner vereinsamten Mutter nach der Heimath zurückzukehren, hatte er sich Anstrengungen auferlegt, denen seine zart angelegte Gesundheit nicht zu widerstehen vermochte. Er starb im Anfange dieses Jahres am Typhus. Die ganze hiesige Schweizergemeinde mit dem Gesandten an der Spitze, sowie Lehrer und Commilitonen umstanden schmerzlich bewegt das Grab, in das wir an einem sonnigen Wintermorgen die Hülle des einfachen strebsamen Jünglings versenkten.

Auch mehreren englischen Chemikern, obwohl sie unserem Vereine nicht angehörten, seien hier noch einige Worte der Erinnerung ge-

widmet. Die Lebensskizze von Bence Jones ist aus der Feder des Hrn. du Bois-Reymond. Die Nekrologe Grace Calvert's und F. Duppa's hat Hr. Eugen Sell übernehmen wollen.

Gustav Rose.

Die deutsche chemische Gesellschaft hat am 15. Juli d. J. ihren zweiten Vicepräsidenten, Gustav Rose, durch den Tod verloren, den jüngeren der beiden um die Chemie und Mineralogie hochverdienten Brüder; denn Heinrich Rose ist ihm bereits am 27. Januar 1864 vorangegangen. Beide sind eine lange Reihe von Jahren hindurch die Zierden der Berliner Hochschule gewesen, und jeder von ihnen zählt in seinem Fache zu den Koryphäen der Wissenschaft.

Unserer Gesellschaft trat G. Rose bereits im ersten Jahre ihres Bestehens bei, und er hat die Stelle eines der Vicepräsidenten seit 1869 ununterbrochen bekleidet. Diese Wahl war ein Zeugnis dafür, dass die Gesellschaft in dem ersten der Mineralogen einen Mitarbeiter an ihrem Werk erblickte, dessen Erfahrung für sie unschätzbar sein musste, dass sie durchdrungen war von der Ansicht, Chemie und Mineralogie stehen in naner Beziehung zu einander, und die Forscher auf dem einen Gebiet müssen das andere verstehen und würdigen.

Geboren zu Berlin am 18. März 1798 als der jüngste der vier Söhne des Apothekers Valentin Rose, Assessors am Ober-Collegium medicum, machte G. Rose im jugendlichen Alter den Feldzug von 1815 mit, der ihn nach Paris führte. Er hatte sich dem Bergfach gewidmet und seine praktischen Studien in Schlesien begonnen, als eine Krankheit ihn ergriff, und zur Folge hatte, dass er nach seiner Genesung sich für rein wissenschaftliche mineralogische und chemische Studien entschied. Sein Lehrer in der Mineralogie war Christian Samuel Weiss, welcher der Berliner Universität fast seit ihrer Gründung angehörte, und durch seine Arbeiten in der Krystallographie, durch die Begründung der Zonenlehre, der Symmetrielinien oder Axen und Krystalloysteme die von Hany gegebene Grundlage scharfsinnig erweiterte, und durch seine Vorträge eifrige Zuhörer und Schüler um sich versammelte. Auch G. Rose gehörte zu diesen und eignete sich den Geist und die Sprache seines Lehrers an; besonders lebhaft beschäftigten ihn genaue Krystallmessungen mit Hilfe des von Wollaston 1809 erfundenen Reflexionsgoniometers, und dass er sich sehr bald selbstständig an schwierigeren Gegenständen mit Glück versuchte, das beweist seine Inaugural-Dissertation: *De Sphenis atque Titanitae systemate crystallino*, Kiel 1820, welche die Grundlage der späteren Arbeiten über die höchst wechselvollen und zahlreichen Formen dieses Minerals bildet.

Gleich Wöhler, Mitscherlich und seinem Bruder Heinrich begab sich G. Rose nach Stockholm zu Berzelius, um unter der Leitung des Meisters seine chemischen Kenntnisse zu erweitern, und durch Reisen in dem mineralreichen Schweden sich von dem Vorkommen an Ort und Stelle zu unterrichten.

Von jener Zeit datirt das Band der Freundschaft, welches ihn mit Mitscherlich bis zu dessen Tode verknüpfte. Es waren wissenschaftliche Interessen, welche beide Männer hier in Berlin zusammengeführt hatten, und wodurch G. Rose, indem er an den chemischen Arbeiten Mitscherlichs über die phosphor- und arsensauren Salze lebhaften Antheil nahm, und den Letzteren in der Messung und Berechnung der Krystalle unterrichtete, offenbar die Veranlassung gegeben hat, dass die folgenreiche Entdeckung der Isomorphie in den Händen Mitscherlichs ein wichtiges Hülfsmittel im Gebiet der theoretischen Chemie wurde. G. Rose hat noch in den letzten Jahren sich veranlasst gesehen, den Antheil, welchen er selbst an Mitscherlichs damaligen Arbeiten gehabt hat, ebenso treu wie bescheiden darzulegen.¹⁾

Im J. 1823 als Privatdocent habilitirt, wurde er 1826 ausserordentlicher, und 1849 ordentlicher Professor der Mineralogie an der Berliner Universität und Direktor der mineralogischen Sammlung. Schon 1834 hatte ihn die K. Akademie der Wissenschaften zum Mitglied gewählt.

G. Rose hat seine Kenntniss der Mineralien und Gesteine durch vielfache Reisen erweitert; zu verschiedenen Zeiten hat er England, Schottland, Scandinavien, Italien, Frankreich besucht, die Gebirge, die Sammlungen studirt; vor allem aber ist an jene denkwürdige Reise zu erinnern, welche A. v. Humboldt auf Veranlassung des Kaisers von Russland 1829 unternahm, und für welche er G. Rose und Ehrenberg als Begleiter wählte. Auf dieser Reise hat G. Rose den Mineralreichthum des Ural und Altai kennen gelernt, manch neues Mineral aufgefunden, und in einem besonderen Werke²⁾ das ganze Unternehmen einem grösseren Kreise vorgeführt, ja man kann wohl sagen, dass diese Reise für Russland selbst eine grosse Bedeutung hat, weil sie die Aufmerksamkeit und das Interesse für die Mineralschätze des Ural im Lande selbst ungemein steigerte.

Jahre lang war G. Rose mit der geognostischen Untersuchung desjenigen Theiles von Schlesien beschäftigt, in welchem krystallinische Gesteine, Granit, Gneis, Glimmerschiefer, Gabbro auftreten. Hier führte er in den Sommerferien auf seinen Excursionen den Hammer,

¹⁾ Zeitschr. d. d. geolog. Ges. 20, 621.

²⁾ Reise nach dem Ural, zwei Bände, 1837 u. 1842.

gleichwie zu anderen Zeiten im Hars, wo ich mehrfach die Freude hatte, ihn zu begleiten.

Am 9. Dezember 1870 feierte er sein fünfzigjähriges Doctorjubiläum, bei welchem Anlass der Vorstand unserer Gesellschaft durch eine Deputation vertreten und mir die Ehre zu Theil geworden war, den Jubilar seitens unseres Vereins zu beglückwünschen.

G. Rose's Gesundheit wurde mitunter durch Krankheitsanfälle gestört; eine auf seinen schlesischen Wanderungen erlittene Verletzung am Knie machte sich in der letzten Zeit recht fühlbar, doch hielt er seine Vorlesungen noch bis zum 11. Juli, um dann in wenigen Tagen einer Lungenentzündung zu erliegen.

Die wissenschaftlichen Verdienste G. Rose's um die Mineralogie und Geognosie zu schildern, muss ich mir hier versagen; aber hervorheben muss ich, dass er unbestritten der erste Mineralog seiner Zeit war, denn mit einem seltenen krystallographischen Wissen verband er eine genaue Kenntniss der chemischen Natur der Mineralien; er hat selbst Mineralanalysen ausgeführt, und immer gezeigt, dass er die Bedeutung der Chemie für die Mineralogie vollkommen würdige, auch die Fortschritte der Chemie in ihrer Rückwirkung auf die Mineralogie ganz und gar anerkenne. Ich will also nicht auf Einzelnes eingehen, auf seine klassischen Arbeiten über den Feldspath (von 1828), die Entdeckung des Anorthits, des Epistilbits, Rhodizits, Tschewkinits, Samarskits, Perowskits, Hydrargillits, Barsowits, Chlorospinells, Xanthophyllits u. a.; ich möchte nur daran erinnern, welche Bedeutung seine Arbeiten über den Quarz, über die rhomboedrischen Metalle, über den Granit und die früher allgemein als Grünstein bezeichneten Gebirgsarten haben, sowie, dass er die Bedingungen, unter denen der kohlen-saure Kalk als Kalkspath und als Aragonit auftritt, durch Versuche zuerst feststellte, und dadurch alle Zweifel an der Dimorphie der Substanz beseitigte.

G. Rose hat den Zusammenhang zwischen der Form und der elektrischen Polarität der Krystalle, namentlich am Turmalin untersucht und gezeigt, dass die krystallographische Hauptaxe zugleich die elektrische Axe ist, dass dasjenige Ende, an welchem das Hauptrhomboeder auf die Flächen des dreiseitigen, d. h. des hemimorphen ersten sechsseitigen Prismas aufgesetzt ist, beim Erwärmen positiv wird oder den analogen Pol bildet, so dass das andere den antilogen Pol darstellt, während bei sinkender Temperatur die Natur beider Pole sich vertauscht. Aehnliches fand er bei dem gleichfalls hemimorphen Kieselzinkerz.

Noch in den letzten Jahren machte er eine ähnliche wichtige Untersuchung bekannt. Während man bei Körpern, deren Krystalle die tetraedrische Hemiedrie des regulären Systems zeigen, häufig beide Gegenkörper, und zwar mit physikalischer Verschiedenheit,

findet, kennt man die pyritoedrischen Hälftflächner am Eisenkies und Kobaltglanz nur in einer Stellung. Auf Grund von Beobachtungen Marbachs, dass diese Krystalle in der thermoelektrischen Spannungsreihe theilweise jenseits des Antimons, theilweise jenseits des Wismuths stehen, also ein thermoelektrischer Gegensatz hervortritt, der sich mitunter sogar an einzelnen Stellen des nämlichen Krystalls offenbart, prüfte G. Rose das elektrische Verhalten beider Substanzen an einer grossen Zahl von Krystallen mit Rücksicht auf die Lage ihrer Flächen, und gelangte zu dem Resultat, dass sie sich ganz bestimmt als rechte oder linke unterscheiden, von denen jene positiv, diese negativ sind, jene herrschend den Würfel, diese herrschend das Oktaeder zeigen, dass ihr thermoelektrisches Verhalten also in genauer Beziehung zu der Hemiedrie steht.

Als ich vor einer Reihe von Jahren am chloressauren Natron beide Arten der Hemiedrie nachgewiesen hatte, erklärte dies Naumann durch die Annahme von Tetartoedrie, weil eine Substanz nur einem Gesetz der Hemiedrie unterliegen könne, welches dann aber für ihre sämtlichen Formen gelte, auch wenn das Gesetz ihr äusseres Aussehen nicht ändern könne. G. Rose's Entdeckung am Eisenkies und Kobaltglanz ist eine schöne Bestätigung dieser auch von mir längst vertheidigten Ansicht.

Ein besonderes Interesse widmete G. Rose den Meteoriten, und durch seine Bemühungen wurde die Sammlung derselben im mineralogischen Museum eine der grössten, an Zahl der Exemplare nur dem British Museum und der Wiener Sammlung nachstehend. Er hat sich um die Kenntniss der Strukturverhältnisse des Meteorisens und die Natur der Steinmeteorite grosse Verdienste erworben und eine Klassifikation dieser Körper versucht, welche ihre physikalischen und chemischen Verhältnisse gleichmässig berücksichtigt.

In der letzten Zeit beschäftigte er sich noch eifrig mit der Untersuchung der inneren Struktur der Diamantkrystalle.

Alle Arbeiten G. Rose's sind ausgezeichnet durch eine ausserordentliche Treue und Sorgfalt in der Feststellung der Thatsachen; Niemand vermochte gleich ihm die Gemengtheile der Gebirgsarten zu erkennen, Niemand zeichnete Krystalle mit jener Schärfe und Feinheit wie Er.

Im Kreise unserer Gesellschaft hat er nur selten das Wort ergriffen.

Am 16. Juli 1869 sprach er über die Darstellung krystallisirter Kieselsäure auf trockenem Wege. Er hatte gefunden, dass durch Schmelzen von amorpher Kieselsäure oder von Silikaten mit Phosphorsalz oder anderen Flussmitteln sich Krystalle von Kieselsäure bilden, welche alle Eigenschaften des Tridymits haben. Auch durch blosses Glühen der amorphen Säure erhält man diese Modifikation;

allein nicht anders ist das Resultat, wenn Quarz hohen Temperaturen ausgesetzt wird. Das V. G. erhöht sich in jenem, es vermindert sich in diesem Fall. Ueber das Krystallisiren der Titansäure aus Flussmitteln hatte G. Rose schon früher Versuche angestellt.

Am 24. Januar 1870 theilte er die ihm bekannt gewordene Aufindung eines Diamanten in Böhmen mit, von der allerdings später, wie es scheint, angenommen wurde, dass sie eine zufällige gewesen sei. G. Rose selbst erwähnte dies in einem späteren Vortrage, am 27. November 1871, in welchem er darüber berichtete, dass Jeremjew in dem Xanthophyllit vom Ural Diamanten eingewachsen gefunden habe, eine Angabe, welche später von anderer Seite angezweifelt worden und auch bis heute noch nicht sicher begründet ist.

In der Sitzung vom 23. Januar desselben Jahres erinnerte er daran, dass das von L Meyer beobachtete regelmässige Krystallisiren von Natronsalpeter über Kalkspath nicht neu, sondern zuerst von Sénarmont gefunden, dann von Mitscherlich bestätigt sei, und dass nach seinen eigenen Versuchen Kalisalpeter sich zum Aragonit ebenso verhalte.

G. Rose hat seine zahlreichen Arbeiten zumeist in Poggen-dorff's Annalen, in den Schriften der K. Akademie der Wissenschaften und in der Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft veröffentlicht, deren Vorsitzender er seit einer Reihe von Jahren war. Ausser der „Reise nach dem Ural“ besitzen wir von ihm ein kleines Werk: „Elemente der Krystallographie,“ mit ganz vorzüglichen Figuren nach seinen Zeichnungen gestochen¹⁾ so wie das „krystallo-chemische Mineral-system,“ ein Versuch, die Form und Mischung bei der Anordnung der Mineralien gleichmässig zu berücksichtigen, worin die grösseren Abtheilungen durch die chemische Natur, die kleineren, durch die Krystalform gebildet sind.

In G. Rose waren die wissenschaftlichen Verdienste mit einer seltenen Milde und Sanftmuth des Charakters gepaart. Von Allen, die ihn näher kannten, geliebt und verehrt, beurtheilte er Andere immer wohlwollend, und erfreute sich an den Leistungen jüngerer Fachgenossen, jede strenge Kritik vermeidend, jede Polemik hassend, weil alle schroffen Gegensätze seinem versöhnlichen Wesen zuwider waren.

Ehre seinem Andenken auch in unserem Kreise!

C. Rammelsberg.

¹⁾ Eine neue Auflage ist vor kurzem unter Mitwirkung von Herrn Professor Sadebeck erschienen.

Johann Friedrich Hermann Ludwig

wurde am 12. August 1819 zu Greussen in Thüringen (Schwarzburg-Sondershausen) geboren, erlernte daselbst die Apothekerkunst und vervollkommnete sich in derselben durch mehrjährigen Gehülfdienst in Apotheken Deutschlands und der Schweiz. Im Herbst 1844 bezog er die Universität Jena und trat als Mitglied in das damals viel besuchte chemisch-pharmaceutische Privatinstitut Wackenroder's ein. Nach schon einjährigem Aufenthalte daselbst wurde ihm die Assistentenstelle übertragen, und dies sowohl, als die in dieser Stellung in Gemeinschaft mit Wackenroder ausgeführten Arbeiten, wohin vorzüglich die Untersuchung der Pentathionsäure gehört, bestimmten Ludwig, sich mehr der Chemie zuzuwenden und sie als Berufswissenschaft zu wählen, obwohl von Haus aus bei ihm die Neigung für die Pflanzenkunde überwogen hatte. Dass die Liebe zu dieser auch später noch in ihm lebendig geblieben war, zeigt das hinterlassene sehr vollständige, von ihm selbst vortrefflich angelegte und durch eignes, bis in die letzte Zeit seines Lebens fortgesetztes fleissiges Sammeln entstandene Herbarium.

In dieser Stellung als Assistent Wackenroder's verblieb L. bis zum Herbst 1847 — in der Zwischenzeit, im Frühjahr 1846, hatte er die Staatsprüfung für Apotheker in Sondershausen bestanden — und trat nun als Lehrer der Chemie bei dem bekannten Schulze'schen Privatinstitute für Landwirthe ein. Als solcher wirkte er bis Ostern 1855. In diese Zeit fällt eine reiche literarische Thätigkeit Ludwig's. Zuerst 1851 erschienen seine „Grundzüge der analytischen Chemie unorgan. Substanzen zum Gebrauch in landwirthschaftlich chemischen Laboratorien,“ sodann als er sich gegen Ende des Jahres 1852 die *venia docendi* an der Universität erwarb: „*De Silicias aequivalento et formula chemica*“ und 1855 die Uebersetzung der *Histoire des apothécaires* von A. Philippe, vermehrt durch einen von ihm zugegebenen, die Biographien der berühmten Apotheker enthaltenden Band (II) unter dem Titel: „Geschichte der Apotheker bei den wichtigsten Völkern der Erde, seit den ältesten Zeiten bis auf unsere Tage, von A. Philippe; aus dem Französischen übersetzt und mit einer Zusammenstellung der Förderer der Pharmacie alter und neuer Zeit vermehrt.“

Nach dem am 4. Septbr. 1854 erfolgten Tod Wackenroder's erwarb Ludwig das chem.-pharmac. Institut käuflich, übernahm die Direction desselben und begann schon mit dem folgenden Wintersemester daran seine Thätigkeit, nachdem er am 6. Oktober zum ausserordentlichen Professor an der Universität ernannt worden war. Am 1. Decbr. des gleichen Jahres wurde er Apothekenrevisor im Grossh. S.-Weimar und ausserordentliches Mitglied der Medicinal-

commission für chemische und pharmaceutische Angelegenheiten, insbesondere für pharmaceutische Prüfungen.

Durch diesen Erwerb und mit dieser Stellung Ludwig's begann für ihn eine an Arbeit und Mühen stetig, zuweilen nicht minder an Sorgen reiche Zeit. Eine solche Anstalt nämlich, welche einestheils nicht mehr auf dem vollen Bedürfnisse der Pharmacie studirenden Jugend fusste, wie es zur Zeit des Gründers der ersten derartigen, J. B. Trommsdorff's, oder auch noch zur Zeit Wackenroder's der Fall war, indem von Seiten der Universitäten immer mehr dem Bedürfnisse des naturwissenschaftlichen, insbesondere des chemischen Unterrichts, Rechnung getragen worden war, und welche andertheils nach und nach die Entstehung so mancher neuen Schwesteranstalt, als dem gleichen Zwecke dienend und mit gleich frischer Thätigkeit arbeitend, hatte begrüssen können — eine solche Anstalt verlangte in der so veränderten Zeit die ganze Kraft eines fleissigen Arbeiters. sollte sie ihre nach verschiedenen Seiten hin liegende Bestimmung erfüllen. Ueber die Grösse der gestellten Aufgabe, sowie über die zu überwindenden Schwierigkeiten täuschte sich L. nicht. Nachdem er sie aber einmal zu lösen übernommen, gab er sich ihr auch mit der ängstlichsten Gewissenhaftigkeit und Treue hin, weihete er ihr all' seine Kraft, ja mehr noch, opferte er für sie sein Leben.

Die Zeit seines Wirkens von der Uebernahme des Institutes bis zu seinem Tode zerfällt naturgemäss in drei Abschnitte. Der erste Abschnitt umfasst die Jahre von 1854—1863, während welcher er mit der Pflege der Anstalt zumeist beschäftigt war. In dieser Zeit veröffentlichte er ausser vielen kleineren, im Archiv der Pharmacie niedergelegten Aufsätzen des verschiedensten chemisch-pharmaceutischen Inhaltes, eine grössere Arbeit: „Die natürlichen Wasser in ihren chemischen Beziehungen zu Luft und Gesteinen.“ — Der zweite Abschnitt umfasst die Jahre von 1863—1867, bei weitem für ihn die bedeutungs-, weil sorgenvollste Zeit, in welcher er offenbar durch Ueberarbeitung den Keim des Leidens in sich aufnahm, welchem er erliegen sollte. Mit Beginn des Jahres 1863 wurde Ludwig Mitredacteur des Archivs der Pharmacie (neben Dr. Bley in Bernburg, der seit Wackenroder's Tod die Redaction allein besorgt hatte), und so fügte er zu der Sorge um das Institut noch die Sorge um die Zeitschrift, welche, da der andere Mitherausgeber ein bejahrter Mann war, ihm hauptsächlich zufiel. Dazu kam das Jahr 1866, welches die Universitäten und noch mehr die Fachinstitute so tief berührte. Auch das chemisch-pharmaceutische Institut in Jena war zu dieser Zeit nur von wenigen Zöglingen besucht, und der auf den Erwerb durch dasselbe vorzüglich angewiesene Director musste durch noch vermehrten Privatfleiss, der meist dem Archive zu Gute kam, den Ausfall seiner Einnahmen zu decken suchen. Tag und Nacht hat damals Ludwig, die Befriedi-

gang der nöthigsten körperlichen Bedürfnisse oft vergessend, durch angestrengteste Arbeit dies zu erreichen gestrebt. Ausser mehreren kleineren wissenschaftlichen Publicationen im Archiv fällt in diese Zeit die Herausgabe seiner Bearbeitung von „Dr. Cl. Marquart's Lehrbuch der practischen und theoretischen Pharmacie“, von welcher der erste Band gemeinschaftlich mit Hallier, die übrigen beiden Bände aber von Ludwig allein bearbeitet worden sind. — Der dritte Abschnitt umfasst die Zeit von 1867—1873. Seit dem im Jahre 1867 erfolgten Ableben Bley's war L. der alleinige Redacteur des Archivs für Pharmacie geworden und hatte damit die alleinige Sorge für die Fortführung dieser Zeitschrift und für die Beschaffung des von auswärts nicht eben reichlich fliessenden Materials überkommen. Da auch der Besuch der Anstalt, wenigstens anfänglich, sich nicht besonders vermehrt hatte, so musste also auch der gleiche Kampf um's Dasein noch fortgesetzt werden. Erst mit der Gründung des norddeutschen Bundes und durch die von demselben erlassenen neuen Staatsprüfungsordnungen trat eine erfreuliche Aenderung ein. Jena bekam 1869 eine Examinationscommission, auch für Apotheker, und da die bestandenen Examina in jedem Staate des Bundes Geltung hatten, so fiel für eine Reihe von Angehörigen, vorzüglich der grösseren Staaten, die mehr oder weniger natürliche Nothwendigkeit weg, im heimischen Staate ihre wissenschaftliche Ausbildung zu suchen — die nun mögliche, völlig freie Concurrrenz auf geistigem Gebiete führte den Universitäten der kleineren Staaten und so auch dem chemisch-pharmaceutischen Institute Ludwig's eine grössere Anzahl Studirender wieder zu.

Diesen Umschwung der Dinge freudig begrüssen zu können, war L. vergönnt, nicht so durch ihn den Ersatz für die schweren Jahre harter Arbeit und aufsehrender Sorgen zu finden. Mit dem Sommer 1872 schliesst seine Thätigkeit als Lehrer. Die Ueberanstrengung war zur Erschöpfung geworden. Etwas früher, als er es sonst zu thun pflegte, schloss er, dem dringenden Rathe des Arztes nachgebend, seine Vorlesungen und suchte die Heilmittel der erfrischenden Natur auf. Er begab sich in die wälderreiche, herrlich malerische Gegend der oberen Saale, nach Burgk bei Schleiz, um dort während der Ferien die nöthige Kräftigung zu finden. Es war zu spät. Nach Jena zurückgekehrt, war es ihm nur noch kurze Zeit möglich, an hübschen Tagen das Freie aufsuchen zu können; die Abnahme seiner körperlichen Kräfte erlaubte auch dies bald nicht mehr. Geistig war er frischer geblieben; er besorgte, unterstützt durch die Glieder seiner Familie, die Redaction des Archivs weiter und schrieb sogar noch am 6. Januar Abends, also nur wenige Stunden vor seinem Tode, mit eigner, freilich todesmüde zitternder Hand an einen Mithelfenden: . . . „Entschuldigen Sie meine noch etwas zitternde Handschrift, es wird

ja bald wieder besser gehen.“ Diese seine Hoffnung auf baldige Genesung, die stete und innigste der letzten Tage, sollte nicht in Erfüllung gehen, kurz darauf, nachdem er die Feder weggelegt, kam ein Hirnschlag, dem nach wenigen Stunden des Kampfes am 7. Januar, Morgens 2½ Uhr, der Tod folgte.

So endigte das thätige Leben eines Mannes, der in hoher Begeisterung und Treue seiner Wissenschaft zugehan war, dessen Herz für das Wohl der ihm anvertrauten studirenden Jugend innig geschlagen hatte, und dessen Hand mit dem unermüdbarsten Eifer und der gewissenhaftesten Sorgfalt für die Veredlung derselben zu arbeiten stetig bemüht gewesen ist.

A. Geuther.

Conrad Alexander Traugott Knop

war Mitglied der chemischen Gesellschaft seit ihrer Begründung.

Begeisterung für das Ideal und das Gefühl der eigenen Beschränktheit treibt thatkräftige Naturen zur Stiftung einer Gesellschaft, wo Jeder gebend und empfangend sich und das Ganze dem Ideale zuführt.

Dass Knop sich gebend nur in Bezug auf die praktische und gesellige Seite des Vereins, empfangend nach der wissenschaftlichen Richtung hin verhielt, darüber wird nachfolgende Skizze seines Lebens Aufschluss geben.

In Stargardt 1828 geboren, musste er bei den bescheidenen Verhältnissen seiner Eltern, nur mit den geringen Kenntnissen der Elementarschule ausgerüstet, einen ihn nähernden Beruf ergreifen.

Ebenso wie seine Lieblingswissenschaft, die Chemie, sich erst mühsam und langsam aus der Noth der Praxis, in die behagliche Ruhe der Forschung durcharbeiten musste, so auch er in seinem Leben.

Als Apothekerlehrling lernte er die rauhe Aussenseite der praktischen Chemie kennen. Vielleicht war sie etwas zu rauh, fast hätte ihn die heitere Kunst der Musik, für die er eine bedeutende Begabung hatte, der Chemie abtrünnig gemacht. Doch er blieb ihr treu und durchwanderte weiter die Pfade eines Apothekers.

Nach absolvirtem Examen gestaltete sich sein bis dahin sorgenvolles Leben angenehmer. Es wurde ihm möglich, 1857 Mohr's wohl eingerichtete Apotheke zu kaufen und durch umsichtiges und energisches Schaffen so zu verwalten, dass er nach sechsjährigem Besitz dieselbe mit gutem Nutzen verkaufen konnte.

Frei von äusseren Sorgen trieb ihn nun der Drang nach Bereicherung seines Wissens und nach selbständiger Forschung nach Berlin, um in das damals von A. Baeyer geleitete organische Laboratorium der Gewerbe-Akademie einzutreten. Hier entwickelte sich bald ein freundschaftliches Verhältniss zwischen Lehrer und Schüler.

Knop fand hier 1864 die eigenthümliche Verbindung¹⁾ auf, welche Cyanamid und Aldehyd mit einander eingehen. Zugleich nahm er präparativ an Baeyer's damals schon begonnenen Untersuchungen über die Gruppe des Indigblaus Theil, und bald vereinigten sich beide Männer zu gemeinsamer Arbeit, deren schöne Resultate in einer ausführlichen Abhandlung²⁾ niedergelegt sind. Einen Theil derselben benutzte Knop zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde in Leipzig.

Ein Augenleiden, welches ohne die grösste Schonung leicht gefährlich werden konnte, zwang ihn, der reinwissenschaftlichen Forschung zu entsagen, und wiederum, wenn auch mit schwerem Herzen wandte er sich der Praxis zu, und der pecuniäre Gewinn konnte ihm nie den wissenschaftlichen Verlust ersetzen. Der Besuch der chemischen Gesellschaft und der Umgang mit seinen wissenschaftlichen Freunden gewährte ihm den höchsten Genuss; auf jede Weise suchte er sich denselben nützlich zu machen.

Der treue Mitbegründer der Gesellschaft starb nach kurzem Leiden den 18. Februar 1873.

A. Paulzow.

Georg Merck.

Der Dahingesehene, dem dieser Nachruf gewidmet ist, entstammte einer Darmstädter Familie, aus der eine Reihe bedeutender Männer hervorgegangen ist. Sein Urgrossvater war der oft genannte Kriegsrath Johann Heinrich Merck (geb. 1741, gest. 1791), welcher in Goethe's Geschichte eine Rolle spielte. Der Einfluss, den dieser Mann auf Goethe's Leben übte, sowie sein tragisches Ende sind in der Literaturgeschichte verzeichnet. Minder bekannt sind vielleicht die Verdienste, welche sich der auf allen Gebieten des Geistes anregende Freund Goethe's um die Entfaltung der Industrie in seiner Vaterstadt erworben hat. Ihm war es Bedürfniss, jede Errungenschaft der Forschung im Dienste des Lebens zu verwerthen und seinen Mitbürgern auf diese Weise neue Quellen der Thätigkeit und des Erwerbs zu erschliessen. In diesem Sinne war es, dass er nach einander Kattendruckereien, Bleichanstalten, Baumwollspinnereien und eine Buchdruckerei ins Leben rief. Wenn auch diese Schöpfungen ihrem Urheber keinen Gewinn brachten, wenn derselbe im Gegentheile dieser Thätigkeit noch überdiess sein eigenes Vermögen opferte, so hat doch eine spätere Zeit aus diesen Bestrebungen goldene Früchte geerntet.

¹⁾ Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 181, 263.

²⁾ Annalen der Chem. u. Pharm. Bd. 140, 1.

Auch Johann Heinrich's Sohn, Johann Anton Merck (gest. als Landes-Oekonomierath 1805), wirkte im Geiste des Vaters; aber erst in seinem Enkel Heinrich Emanuel Merck (geb. 1874 und gest. 1855 zu Darmstadt) begegnen wir der Vorliebe des Grossvaters für industrielle Unternehmungen, und der Willenskraft und den Kenntnissen sie auszuführen in hervorragender Weise wieder. Emanuel Merck war Apotheker in Darmstadt und hatte sich, zumal auf Anregung Liebig's, mit dem er durch innige Freundschaftsbände verknüpft war, schon frühzeitig mit Arbeiten auf dem Gebiete der organischen Chemie, besonders aber mit Untersuchungen der Pflanzenalkaloide beschäftigt. Verschiedene Abhandlungen über diese Gegenstände sind in Liebig's Annalen veröffentlicht, an denen er während der Jahre 1835 und 36 als Mitherausgeber betheilt war. Die zahlreichen theils neuen theils verbesserten Methoden der Darstellung der wichtigeren Pflanzenalkaloide, welche aus diesen Untersuchungen hervorgingen, mussten naturgemäss in E. Merck den Gedanken erwecken, seine reichen Erfahrungen für die Gewinnung dieser Substanzen im Grossen zu verwerthen. Auf diese Weise entstand die berühmte Merck'sche Fabrik in Darmstadt, welche aus bescheidensten Verhältnissen sich schnell zu einem Weltgeschäft entfaltete. Den eigenen wissenschaftlichen Arbeiten E. Merck's wurde begreiflich durch diese umfassende industrielle Thätigkeit sehr bald eine Grenze gesetzt, aber in demselben Maasse als er selber verhindert war, sich an der chemischen Forschung zu betheiligen, ist es dem trefflichen Manne eine freudige Genugthuung gewesen, Andere, namentlich jüngere Fachgenossen, durch Rath und That bei ihren Untersuchungen zu fördern. Der Schreiber dieser Zeilen, der Merck im Liebig'schen Kreise näher zu treten das Glück hatte, ist heute noch, nachdem fast ein Menschenalter verflossen ist, von lebhaftem Dankgefühl bewegt, wenn er des freundlichen fast väterlichen Wohlwollens gedenkt, mit welchem ihm bei seinen ersten Versuchen Merck den reichen Schatz seiner Erfahrung und die unerschöpflichen Hilfsquellen seiner grossartigen chemischen Werkstätten zur Verfügung gestellt hat.

Bei Emanuel Merck's Tode im Jahre 1855 hatte die chemische Fabrik bereits einen Umfang gewonnen, dass ihre Leitung die Kräfte eines Einzelnen weit überstieg und so vereinigten sich denn seine drei Söhne Karl, Georg und Wilhelm, um das von dem Vater begonnene Werk im Sinne desselben gemeinschaftlich weiter zu führen. In welchem Maasse ihnen dies gelungen, es wäre überflüssig, chemischen Fachgenossen gegenüber hierüber des Näheren zu berichten.

Aus dieser seltenen Vereinigung ist nunmehr einer der Brüder Georg, geschieden.

Georg Franz Merck war am 20. Januar 1825 in Darmstadt geboren. Nachdem er eine gründliche Schulbildung zunächst auf dem

Gymnasium, später auf der höheren Gewerbeschule seiner Vaterstadt erworben hatte, trat er im Jahre 1840 als Lehrling in die Apotheke von Dr. Walz in Speyer und arbeitete alsdann mehrere Jahre als Gehülfe theils im väterlichen Geschäft theils in verschiedenen grösseren Apotheken anderer Städte. Im Jahre 1845 trat er als Schüler in das damals grade neu begründete *Royal College of Chemistry* in London, in dessen Laboratorium er sich ein Jahr lang mit chemischen Arbeiten beschäftigte. Dort schloss er mit verschiedenen jungen englischen Chemikern, wie F. Abel, E. C. Nicholson, Fred. Field, Rob. Galloway einen Freundschaftsbund, den er bis an sein Ende mit Vorliebe gepflegt hat. Gemeinschaftlich mit Galloway führte er während seines Aufenthaltes in London eine Analyse der berühmten Thermalquelle von Bath aus.

Während des Londoner Studienjahres hat der Verfasser dieses Nachrufes reichlich Gelegenheit gehabt, die umfassenden Kenntnisse und die seltene experimentale Befähigung Georg Merck's, zumal aber auch den graden Sinn und den liebenswürdigen Charakter des jungen Mannes, der dem Wunsche des Vaters entsprechend, während dieser Zeit sein Hausgenosse war, kennen und schätzen zu lernen.

Nach Deutschland zurückgekehrt, bezog Georg Merck 1847 auf ein Jahr die Universität Giessen, wo er in Liebig's Laboratorium die schöne Arbeit über eine von ihm in harzartigen Opiumrückständen aufgefundene neue organische Base ausführte, welche er mit dem Namen Papaverin bezeichnete und deren Eigenschaften und Zusammensetzung er kennen lehrte. Nach seiner im Frühjahr 1848 erfolgten Promotion kehrte Georg Merck nach Darmstadt zurück, um sich alsbald in eitriger Weise an den sich täglich erweiternden industriellen Unternehmungen des Vaters zu betheiligen, welche er wie bereits bemerkt, nach dem Tode desselben (1855) mit seinen beiden Brüdern selbstständig übernahm. Die gebieterischen Anforderungen, welche dieser umfangreiche Wirkungskreis an ihn stellte, haben Georg Merck nur selten erlaubt, zu rein wissenschaftlichen Beschäftigungen zurückzukehren; allein er hörte nie auf, der schnellen Entwicklung der Chemie mit lebhaftem Interesse zu folgen und seine feine Beobachtungsgabe erlaubte ihm, auf dem ausgedehnten, ihm zugänglichen Felde eine Menge von Erfahrungen einzusammeln, welche den Fortschritten derselben indirect zu Gute kamen. Nur ein einziges Beispiel möge hier Platz finden. Jedem, der sich mit der Darstellung der Aepfelsäure aus Vogelbeeren beschäftigt hat, muss der eigenthümliche durchdringende Geruch aufgefallen sein, welcher sich bei dem Abdampfen des theilweise mit Kalk gesättigten Saftes entwickelt. Georg Merck war der erste, welcher diesen flüchtigen Körper condensirte und dem Verfasser dieser Skizze im Jahre 1859 eine nähere Untersuchung der Sorbinsäure ermöglichte.

Die letzten Lebensjahre Georg Mercks waren mehrfach durch andauernde Leiden getrübt, welche ihn häufig nöthigten, fern von dem Druck der Geschäfte auf seiner Villa in der Bergstrasse zu leben, oder selbst das mildere Klima von Mentone aufzusuchen. Der Sommer 1872 schien eine günstige Veränderung in seinem Zustande hervorgebracht zu haben, und im Spätherbst dieses Jahres fühlte er sich wohl genug, um nach Berlin zu reisen und an den Verhandlungen des Comité's chemischer Fabrikanten Deutschlands für die Wiener Weltausstellung Theil zu nehmen. Bei dieser Gelegenheit drückte der Schreiber dieser Zeilen seinem Freunde zum letzten Male die Hand. Kaum nach Hause zurückgekehrt erkrankte er von Neuem; sein erfolgte am Tod 18. März.

Was Georg Merck dem Kreise seiner Familie und seinen zahlreichen Freunden gewesen ist, wie er von den zahlreichen Beamten des Hauses geliebt war, wie ihm der Adel seiner Gesinnung, seine anspruchslose Herzensgüte, sein Wohlthätigkeitssinn und die freigebige Förderung aller dem Gemeinwohle dienenden Unternehmungen die allgemeine Achtung in weitestem Kreise erworben hat, es entzieht sich der Besprechung an dieser Stelle, allein die Erinnerung daran ist in viele dankbare Herzen eingegraben.

A. W. H.

Henry Bence Jones.

Am 20. April d. J. starb in London Dr. Henry Bence Jones, Arzt und Chemiker, ein Mann, der während der letzten zwanzig Jahre im wissenschaftlichen Leben der britischen Metropole eine hervorragende Stellung einnahm. Am 31. December 1813 zu Thorington Hall in Suffolk geboren, blieb er wegen eines Unfalls, der ihn in früher Jugend betraf, anfänglich in seiner Erziehung zurück. Etwa 14 Jahre alt kam er nach der berühmten öffentlichen Schule Harrow, wo er die übliche Englische Knabenbildung erhielt. Nachdem er dann noch ein Jahr lang durch Privatunterricht sich in der Mathematik, d. h. im Grunde nur in der Kenntniss des Euklid, vervollkommen hatte, bezog er das Trinity College in Cambridge und bereitete sich dort für die kirchliche Laufbahn vor, für die er aber, nach Vollendung seiner Studien, keine Neigung empfand.

Der Raum erlaubt hier nicht, in eine Schilderung des Uebergangszustandes einzugehen, der jetzt für Bence Jones eintrat, und aus welchem er sich durch eigene Kraft bis an den Anfang seiner wahren wissenschaftlichen Laufbahn emporarbeitete. Man muss in seinen hinterlassenen Denkwürdigkeiten die Darstellung des damaligen medicinischen Studienganges in England lesen, um die geistige That zu würdigen, welche Bence Jones vollbrachte, als er im Frühjahr 1841 sich einschiffte, um in Giessen unter Liebig Chemie, als

unentbehrliche Grundlage aller Pathologie und Therapie, studiren zu gehen.

Dass er, in die Wirkungssphäre des grossen Lehrers gelangt, dort, gleich so vielen seiner Altersgenossen, eine bestimmte wissenschaftliche Richtung und einen bis an sein Ende fortwirkenden geistigen Anstoss erhielt, braucht kaum gesagt zu werden. Gleich vielen Englischen Aerzten, welche sich anfangs wissenschaftlich beschäftigen, hat er dann freilich den Anforderungen des praktischen Lebens gegenüber nicht vermocht seinen Forschungen stetig genug obzuliegen, um zu sehr bedeutenden Erfolgen zu gelangen. Immer aber hat er den Gebieten der physiologischen und pathologischen Chemie, und der Pathologie und Therapie soweit sie chemischen Methoden und Einsichten zugänglich sind, die lebhafteste Theilnahme zugewendet, und trotz den Verlockungen einer lange Zeit hindurch glänzenden Privatpraxis hat nie der Praktiker in ihm den Gelehrten ertödtet.

Die Chemie des Harnes verdankt Hence Jones eine Reihe von Aufschlüssen, welche in fünf Abhandlungen in den *Philosophical Transactions* aus der zweiten Hälfte der vierziger Jahre enthalten sind. Daran knüpfte sich später noch die Entdeckung der Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure bei seinem Durchgang durch den Thierkörper. Er beschrieb eine dem Chinin ähnliche, fluorescirende Substanz in den thierischen Flüssigkeiten. Mittels der Spectralanalyse verfolgte er das Eindringen von Substanzen in die thierischen Gewebe. Die ursprünglich von Gruithuisen herrührende, dann von Prévost und Dumas gefasste Idee, die Elektrolyse zur Auflösung von Blasensteinen zu verwenden, fand er selbständig wieder, und gab ihr eine ungleich bessere theoretische und experimentelle Grundlage, als seine Vorgänger. Ueber den Gehalt verschiedener Weine, Biere und Spirituosen an Alkohol, Säure und Zucker hat er umfängliche Untersuchungen angestellt. Als Arzt am St. George's Hospital in London, wo er einst in den niedrigsten Verrichtungen eines Apothekerlehrlings seine medicinischen Studien begonnen hatte, entfaltete er eine namhafte klinische Thätigkeit, und seine dort gehaltenen Vorlesungen sind unter dem bezeichnenden Titel: „*Lectures on some of the Applications of Chemistry and Mechanics to Pathology and Therapeutics*“ 1867 zu London bei Churchill erschienen. Neben allen diesen Arbeiten fand er aber noch Zeit mit Hrn. A. W. Hofmann das kleine Handbuch der Chemie seines verstorbenen Freundes George Fownes, der ihn zuerst in die Chemie eingeführt, in mehreren Auflagen herauszugeben, (*A Manual of elementary Chemistry theoretical and practical*, London, Churchill), Liebig und Kopp's Jahresbericht zu übersetzen und die Englische Gelehrtenwelt mit den Entdeckungen du Bois-Reymond's über thierische Elektrizität in einer besonderen kleinen Schrift bekannt zu machen (*On animal Electricity: Being an*

Abstract of the Discoveries of E. du Bois-Reymond etc. London, Churchill, 1852).

Als in den letzten Jahren eine schwere Herz- und Nierenerkrankung welche schliesslich seinen Tod herbeiführte, Bence Jones zu eigenen Untersuchungen wie zur ärztlichen Thätigkeit unfähig machte, fuhr er gleichwohl fort, die ihm übrigen Kräfte mit begeisterter Hingebung im Dienste der Wissenschaft zu verwenden. Er hatte als Arzt und Freund Faraday bis an sein Ende nahe gestanden, und ihm ward nun die Aufgabe, der er sich mit inniger Liebe und dem feinsten Tact unterzog, das Privatleben und die wissenschaftliche Entwicklung des ausserordentlichen Mannes aus dessen eigenen Tagebüchern und Briefen von seiner frühen Jugend an bis zu seinem Tode zu schildern (*The Life and Letters of Faraday. In two volumes.* London, Longmans, Green & Co. 1870). Durch Faraday war er mit der *Royal Institution* eng verbunden und Jahre lang bis kurz vor seinem Tode deren Secretar. Er war es, der ihr in Hrn. Tyndall Faraday's Nachfolger zuerst zuführte; und wie er so für die Zukunft der *Institution* von entscheidendem Einfluss geworden war, so beschloss er nun auch noch deren Vergangenheit in einem literatur-geschichtlichen Bilde zu beleuchten und der Nachwelt zu erhalten. Sein letztes Werk: *The Royal Institution: its Founder and its first Professors* (London, Longmans, Green & Co. 1871) enthält über den Grafen Rumford, über Thomas Young und Humphry Davy eine Fülle unschätzbare Mittheilungen, welche die interessanteste Einleitung zur Biographie des grössten dieser Heroen-Reihe bilden, Michael Faraday's selber.

Dies ist, in flüchtigem Umriß, ein Bild von Bence Jones' wissenschaftlicher Thätigkeit. Die Reinheit seines Strebens, die Freiheit seines Geistes, der Adel seiner Gesinnung, die Milde seines Herzens, die Wärme und Treue seiner Freundschaft gehen die Wissenschaft nichts an, aber es ist denen, welche hier die Feder führen, unmöglich, nicht schliesslich auch dieser Tugenden ihres geschiedenen Freundes mit Wehmuth zu gedenken. E. du Bois-Reymond.

Grace Calvert

wurde im Jahre 1819 in London geboren und als zehnjähriger Knabe einer Erziehungsanstalt bei Rouen anvertraut, die er verliess, um in das technische Laboratorium von Girardin in jener Stadt einzutreten. Später ging er nach Paris, wo er als Chemiker bei Robiquet und Pelletier und Assistent von Chevreul seine chemischen Kenntnisse vervollkommnete.

Nach seiner Verheirathung verliess er Frankreich und siedelte 1846 nach Manchester über, wo ihm bald darauf als Nachfolger von

Dalton und Lyon Playfair die Professur der Chemie an der Royal Institution jener Stadt übertragen wurde. Die von ihm dort gehaltenen Vorlesungen trugen wesentlich dazu bei, das Interesse für Chemie unter den Fabrikanten jenes gewerbereichen Bezirkes zu fördern, eben so fand Calvert selbst Gelegenheit, industrielle Anlagen auszuführen. Später wurde er Professor an der School of Medicine und Mitglied des Gesundheitsrathes von Manchester und erhielt in letzterer Eigenschaft die erste Anregung zu Versuchen, die Carbonsäure zu mässigem Preise in den Handel zu bringen, Versuche, deren glückliches Gelingen jenes unschätzbare Desinfectionsmittel über die ganze Erde verbreitet hat. Calvert's Arbeiten erstrecken sich auf die mannichfachsten Gebiete, sei es der wissenschaftlichen, sei es der technischen Chemie. Schon während seines Aufenthaltes in Frankreich veröffentlichte er eine schöne Untersuchung über den Vegetationsprocess; dieser schlossen sich Arbeiten über die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Metalllegirungen, über die Vorgänge beim Puddlingsprocess an; er untersuchte ferner den Einfluss der Gallus- und Gerbsäure auf die textile Faser, sowie die mineralischen Bestandtheile dieser letzteren er versuchte die freie schweflige Säure bei der Zuckerraffinerie in Anwendung zu bringen, ebenso wie er ein Verfahren zur Darstellung des Kaliumchlorats mittelst Kalk angab. Auch sein Verfahren, Kohle durch Kochsalz zu entschwefeln, ist in weiteren Kreisen bekannt geworden.

Die letzten Jahre seines Lebens verbrachte Grace Calvert mit Untersuchungen der mikroskopischen Wesen, die nach weitverbreiteter Ansicht die Ursache der Gährung und die Träger des Contagiums sind; leider fehlt letzteren, ebenso wie denjenigen, die er über das Verhalten von Gasgemengen bei hohem Druck anstellte, der Abschluss.

Zum Mitglied der Jury bei der Wiener Ausstellung berufen, nahm Calvert in dem seiner Gesundheit nicht entsprechenden Wiener Klima den Keim zu der Krankheit auf, die für ihn tödlich werden sollte; er starb, nach England zurückgekehrt, am Typhus.

Den Verdiensten Calvert's fehlte die äussere Anerkennung nicht. Er war Mitglied der Royal Society, sowie der Akademien von Turin und St. Petersburg und Ehrenmitglied der chemischen Gesellschaft von Paris. Sein Andenken ist auch für die Zukunft durch seine zahlreichen Arbeiten gesichert.

Eug. Sell.

Baldwin Francis Duppa.

(Nach den *Philosophical Transactions of the Royal Society*.)

Baldwin Francis Duppa war der Sohn eines Rechtsanwalts. Er wurde auf einer Reise seiner Eltern am 18. Februar 1828 in Rouen geboren.

Für den siebenjährigen Knaben erwies sich die schon frühzeitig entwickelte Neigung zum Experimentiren verhängnissvoll, indem er durch die Explosion einer pulvergefüllten Flasche, deren Inhalt er in das Feuer schütten wollte, zeitweilig geblendet und lebenslang des Gebrauchs eines Daumens beraubt wurde.

Seine erste Erziehung genoss er in dem bekannten Fellenbergischen Institut in Hofwyl bei Bern, dem er während seines ganzen Lebens in dankbarer Erinnerung anhing. Ausser der grossen Fertigkeit im Deutschen und Französischen, die er sich in jener Anstalt aneignete (wzu später noch das Italienische und Arabische kamen), war der dort herrschende Gebrauch, die Knaben während ihrer Freistunden zur Erlernung eines nützlichen Handwerks anzuhalten, für seine wissenschaftliche Laufbahn von grossem Nutzen. Duppa erlernte die Zimmerei und erwarb sich hierbei die ihn später auszeichnende grosse Fertigkeit, Holz, Glas und Metall seinen experimentellen Zwecken dienstbar zu machen.

In seinem zwölften Jahre verlor er seinen im kräftigen Mannesalter stehenden Vater, kehrte nach England zurück und bezog später die Universität Cambridge, wo er sich dem Prof. Hallowes Miller enger anschloss.

Die Absicht, sich zum Advokaten vorzubereiten, führte er, nachdem er seine Abneigung gegen das Studium der Rechtswissenschaft erkannt hatte, nicht aus; vielmehr zwang ihn seine immer schwächliche Gesundheit zu einem dreijährigen Aufenthalt in Italien, welche Zeit er zum Studium der Mineralogie und zur Anlegung einer aus schönen und seltenen Exemplaren bestehenden Mineraliensammlung benutzte.

Nach England im Jahre 1854 zurückgekehrt, wandte er sich der Chemie zu und begann seine Studien in dem unter A. W. Hofmann's Leitung stehenden *Royal College of Chemistry*, von wo aus er 1857 seine erste Arbeit über Sulfosalicylsäure veröffentlichte und das Titanbromid näher untersuchte.

Später richtete er auf seinem Landsitze in Hollingbourne bei Maidstone ein Laboratorium ein und dort führte er in Gemeinschaft mit W. H. Perkin, bei Untersuchung der Substitutionsproducte der Essig-, Apfel- und Bernsteinsäure die schöne Synthese der Weinsäure aus.

Da er sich in Hollingbourne zu sehr von dem Umgange mit Fachgenossen isolirt fühlte, zog er 1860 nach London, wo ihn Frankland in das Laboratorium des St. Bartholomews-Hospitals aufnahm.

Seiner erfolgreichen Beschäftigung mit Gasanalyse folgte die Theiligung an Frankland's Arbeiten, welche die gemeinschaftliche Veröffentlichung der Untersuchungen über die Boräther zum Resultate

hatten. Leider wurde Duppa durch seine angegriffene Gesundheit genöthigt, abermals seine Arbeiten zu unterbrechen und in Italien und Algier ein milderes Klima aufzusuchen.

Nach seiner Rückkehr nach England (im Jahre 1863) nahm er die Arbeiten gemeinschaftlich mit Frankland, der inzwischen das Laboratorium der Royal Institution erhalten hatte, wieder auf und waren die Resultate derselben so bedeutend, dass, unter nicht günstigen localen Verhältnissen, im Laufe von drei Jahren vierzehn Abhandlungen an die Oeffentlichkeit gebracht wurden, die Duppa einen hervorragenden Platz unter den Chemikern verschafften. Dieselben hatten die Synthese der Säuren der Milch-, Essig- und Acrylsäurereihe, sowie die Synthese der Ketone zum Gegenstande, ihnen verdanken wir die Kenntniss der Methyl-, Aethyl-, und Amylverbindungen des Quecksilbers und deren Umwandlung in die entsprechenden Zinkverbindungen.

Als Frankland im Jahre 1867 die Leitung des *Royal College of Chemistry* übernahm, folgte ihm Duppa auch dahin, doch gestatteten die Verhältnisse damals die weitere Verfolgung der erhaltenen Resultate nicht, und leider sollte auch seine Hoffnung, dieselben in dem neuen Laboratorium in South Kensington, dessen Vollendung sich Jahre lang hinzog, zum Abschluss zu bringen, nicht zur Wirklichkeit werden, denn Duppa starb am 10. November 1878 in Budleigh-Salterton an der Schwindsucht.

Im Jahre 1867 wurde er Mitglied der *Royal Society* und verheirathete sich 1869; er hinterlässt seine Wittve mit einem Kinde.

Obwohl gewiss dazu befähigt, versuchte es Duppa nie, als Lehrer aufzutreten, da er dem öffentlichen Sprechen abgeneigt war.

Hingebend für die Wissenschaft, lebenswürdig von Charakter, treu als Freund war Duppa eine Zierde für sein Vaterland, und wird sein Andenken auch in den weiteren Kreisen der Fachgenossen ein geehrtes bleiben.

Eugen Sell.

Zu den eigentlichen Geschäften des Abends übergehend, bemerkt der Vorsitzende, er habe bereits in der letztjährigen Generalversammlung betont, dass die Statuten der Zusammensetzung der Gesellschaft nicht mehr entsprächen, und dass eine Erweiterung derselben anzustreben sei, „welche den auswärtigen Mitgliedern eine möglichst umfassende Theilnahme an dem Vereinsleben gestattet und ihnen zumal grösseren Einfluss auf die Geschicke der Gesellschaft einräumt.“ In diesem Sinne sei denn auch gleich nach dem Zusammentreten des neuen Vorstandes eine Revisionscommission ernannt worden, allein die besonderen Anforderungen des letzten Jahres seien den Arbeiten

dieser Commission nicht günstig gewesen; regelmässige Sitzungen derselben hätten in der That wegen Abwesenheit verschiedener Mitglieder während des Sommers erst seit Wiederaufnahme der Geschäfte nach den Herbstferien stattgefunden. Die Commission habe sich bald überzeugen müssen, dass die zur Verfügung stehende Zeit für die erfolgreiche Lösung der Aufgabe vollkommen unzureichend sei. Schon der erste Paragraph der alten Statuten habe zu weitläufigen Erörterungen Veranlassung gegeben. Dieser Paragraph behalte die Nachsichtung der Rechte einer juristischen Person für die Gesellschaft vor. Dass ein solcher Schritt, wenn nicht absolut nothwendig, doch in hohem Grade wünschenswerth sei, habe der Vorstand bei den täglich an Umfang gewinnenden geschäftlichen Beziehungen der Gesellschaft nur zu oft empfunden; zu dem Ende habe derselbe mit dem rechtskundigen Freunde eines der Commissionsmitglieder Verhandlungen gepflogen, und die Gesellschaft sei Hrn. Geh. Rath Wollny, dem Vorsitzenden des Vereins für Rübenzucker-Industrie, zu lebhaftem Danke für die Rathschläge verpflichtet, welche er mit der uneigennützigsten Bereitwilligkeit theils mündlich, theils schriftlich dem Vorstande ertheilt habe. Da der Verlauf der Angelegenheit durch diese Verhandlungen wesentlich beeinflusst worden sei, so scheine es wünschenswerth, der Gesellschaft die Auffassungen mitzuthellen, welche Hr. Wollny in einem an Hrn. Scheibler gerichteten Schreiben niedergelegt habe.

An Hrn. Dr. C. Scheibler.

Berlin, den 14. November 1873.

Hochgeehrter Herr!

Ihren Mittheilungen zufolge ist es die Absicht der Deutschen Chemischen Gesellschaft hierselbst, dem Vorbehalt in §. 1 ihres zur Zeit gültigen Statuts wegen Nachsichtung der Rechte einer juristischen Person näher zu treten, und zu diesem Zweck das bestehende Statut in der Weise umzuformen, wie es den von der Staatsregierung zu stellenden Anforderungen entsprechen würde. Sie haben mir die Ehre erzeigt, mich über die vom juristischen und geschäftlichen Standpunkt erforderlichen und rathsamen Abänderungen zu befragen, und zu Dank finde ich mich verpflichtet, dass mir eine Meinungsäusserung darüber gestattet werden soll. Ich nehme auch an, dass die Gesellschaft in den Besitz der erwähnten Rechte baldmöglichst zu gelangen wünscht: gleichwohl aber würde ich mich unmassgeblich nur dafür aussprechen können, von einer so durchgreifenden Umarbeitung des Statuts, wie sie für diesen Zweck nicht zu umgehen sein würde zur Zeit noch abzusehen.

Bekanntlich können nach dem gegenwärtigen Stande der Gesetzgebung die Rechte einer juristischen Person in Preussen nur mittelst

besonderer Allerhöchster Verleihung erworben werden. Die Nachsuehung erfolgt durch die Ressort-Minister, denen der bezügliche Antrag durch Vermittlung der Provinzial-Behörde zu unterbreiten ist. Im Allgemeinen besteht wenig Neigung, auf derartige Anträge einzugehen, welchen jedenfalls nicht ohne eingehende Prüfung der gemachten Vorlage stattgegeben wird. Bei der Prüfung sind jedesmal zum Mindesten zwei Ministerien, die des Innern und der Justiz, theilhaftig. Selten geht es dabei ohne Monita ab, deren Erledigung eine wiederholte Beschlussfassung und erneute Prüfung bedingt. Der Weg zum Ziele ist demnach mit Schwierigkeiten und Zeitverlust verbunden; wie er sich in die Länge ziehen kann, mögen Sie danach ermessen, dass unser Verein für die Rübenzucker-Industrie bei aller Beschleunigung, welche seinem Antrage zu Theil geworden ist, und ungeachtet das vorgelegte neue Statut in keinem Punkte eine Beanstandung erfahren hat, die Stadien des Geschäftsganges erst in etwa drei Monaten hat zurücklegen können.

Andererseits wird Ihnen bekannt sein, dass im Reichstage wiederholt der Erlass eines Gesetzes in Anregung gekommen ist, wonach Gesellschaften und Vereine, deren Zweck nicht auf Vermögenserwerb gerichtet ist, bei Erfüllung gewisser Bedingungen ohne Special-Verleihung mit den Rechten der juristischen Persönlichkeit ausgestattet werden sollen. Die Wiederholung des hierauf abzielenden Antrags ist in der nächsten Reichstags-Periode mit grosser Sicherheit zu erwarten, und das Zustandekommen eines Reichsgesetzes über den Gegenstand keineswegs aussichtslos. In etwa drei Monaten wird ein bestimmteres Urtheil hierüber gewonnen werden können, und diese Frist ist zu gering, als dass es sich nicht empfehlen sollte, den jedenfalls leichteren Weg zur Erwerbung der für die Gesellschaft wünschenswerthen Rechte zur Zeit offen zu halten.

Nehmen Sie indessen nicht an, dass mein Votum etwa dahin ginge, für jetzt nichts zu thun, und die Zeit vielleicht unnöthig verstreichen zu lassen, da möglicherweise die Reichsgesetzgebung noch lange auf sich warten lassen kann. Die Gesellschaft ist zu verlangen berechtigt, dass nichts versäumt werde, was die Erreichung des angestrebten Zieles zu sichern und zu fördern geeignet ist. Demgemäss könnte es sich fragen, ob nicht für den Fall, dass die Reichsgesetzgebung nicht die erwarteten Erleichterungen bringen sollte, schon jetzt ein Statut zu entwerfen wäre welches der Staatsregierung mit dem Antrage auf Allerhöchste Verleihung der Rechte einer juristischen Persönlichkeit vorgelegt werden könnte. Dem tritt indessen nach meinem Erachten durchgreifend entgegen, dass die Aufstellung eines solchen Entwurfs zur Zeit nicht möglich ist; die Gesellschaft wird sich vielmehr erst durch einzelne Aenderungen ihres Statuts die Wege

ebnen müssen, auf denen sie zu einer der Staatsregierung zu machenden Vorlage gelangen kann.

Unstreitig würde nämlich die Staatsregierung ihre Prüfung vor Allem darauf zu richten haben:

ob die vorgeschlagenen Aenderungen des bisherigen Statuts auch mit rechtsverbindlicher Wirkung für sämtliche Mitglieder beschlossen worden sind;

die Prüfung des legalen Zustandekommens würde um so wesentlicher sein, als die Verleihung der in Anspruch genommenen Rechte gleichzeitig zur Folge haben würde,

dass das Gesellschaftsvermögen, an welchem zur Zeit die sämtlichen einzelnen Mitglieder als *condomini* participiren, von diesen auf die einheitliche juristische Person übergehen muss.

Behufs dieser Prüfung aber würde die in rechtsverbindlicher Form erfolgte Zusammenberufung der beschliessenden Generalversammlung nachgewiesen werden müssen, wozu in dem gegenwärtigen Statut kein Mittel gegeben ist. Das Statut spricht von Berufung der Generalversammlung, von Mittheilungen, welche mindestens vier Wochen vorher erfolgen sollen, im § 26 auch von „ordnungsmässiger“ Mittheilung: aber nirgend ist die Art und Weise der Berufung und Mittheilung vorgezeichnet. Die specielle, durch Postbescheinigung oder sonst glaubhaft nachzuweisende Einladung sämtlicher Mitglieder verbietet sich von selbst durch die grosse Zahl derselben: es wird daher in dem für Statutenänderungen bisher in Anwendung gekommenen Wege erst ein neuer Publicationsmodus vorgeschrieben werden müssen. Zu diesem Zweck würde ich mir erlauben, folgenden Zusatz zu § 19 des Statuts vorzuschlagen:

Die Berufung der Mitglieder zur Generalversammlung, sowie alle in diesem Statut vorgeschriebenen Mittheilungen erfolgen mit der vollen Rechtsgültigkeit behändigter Einladungen, wenn sie vier Wochen vorher durch die Berichte der Gesellschaft veröffentlicht worden sind.

Ausserdem würde ich es für erforderlich halten, das Verfügungsrecht über das Vermögen der Gesellschaft von den Einzelnen auf die Generalversammlung zu übertragen, und demgemäss anheimstellen, dem Alin. 2 des § 26 die nachstehende Bestimmung zu substituiren:

Die Bestimmungen über die Verwendung des nach Ablösung aller Verpflichtungen verbleibenden Vermögens werden alsdann von der Generalversammlung mit einfacher Stimmenmehrheit getroffen.

Eine dritte vorläufige Aenderung würde sich als zweckmässig insofern noch empfehlen, als die Befugnisse des Vorstandes und der Generalversammlung nicht genügend abgegrenzt sind, wodurch mannich-

fache Kompetenzbedenken hervorgerufen werden können. Der Generalversammlung werden die constitutiven Befugnisse, Statutenänderung, Besteuerung und Wahlen, ausschliesslich vorbehalten bleiben müssen, sie hat dem Vorstände die Norm der Verwaltung vorzuschreiben; aber Alles, was nicht ausdrücklich ihrer Beschlussfassung vorbehalten ist, muss von dem Vorstand allein mit verbindlicher Kraft für sämtliche Mitglieder in das Werk gesetzt werden können. Hierzu würde es genügen, im §. 10 zwischen den Worten: „Vermögens der Gesellschaft“ und „liegt einem Vorstände ob“ einzuschalten:

mit der Befugniss, rechtsverbindliche Beschlüsse für die Letztere in allen nicht ausdrücklich der Generalversammlung vorbehaltenen Angelegenheiten zu fassen.

Auf diese Aenderungen würde ich anheimstellen, für jetzt die Beschlussfassung zu beschränken, nicht um einen endgültigen Zustand zu schaffen, sondern um, wie gesagt, die Gesellschaft so anzurüsten, dass auf dem hiernächst als zweckmässig befundenen Wege weiter vorgeschritten werden kann.

Mit der Bitte, diese Bemerkungen als das Ergebniss einer gewissenhaften, von Interesse für die Sache geleiteten Prüfung aufnehmen zu wollen, und mit dem Wunsch, dass sie den Beifall der zur Beschlussnahme berufenen Herren finden möchten, verharre ich hochachtungsvoll

Ihr ergebenster

Wollny,

Geheimer Ober-Finanz-Rath a. D.

Die Revisionscommission, und mit der Commission der Vorstand, würde sich wahrscheinlich dem so klar entwickelten Vorschlag des Hrn. Wollny einfach angeschlossen, und für den Augenblick nur die von ihm als wünschenswerth bezeichneten Veränderungen befürwortet haben, wenn sich nicht die Nothwendigkeit herausgestellt hätte, einige andere Punkte alsbald zu berücksichtigen und namentlich den finanziellen Schwierigkeiten der Gesellschaft Rechnung zu tragen. Schon im Eingange sei auf die beträchtliche Erweiterung hingewiesen worden, welche die Berichte im letzten Jahre erfahren hätten, und da sich, wie allgemein bekannt, die Kosten für Druck und Papier gleichzeitig in ganz exceptioneller Weise gesteigert hätten, so habe sich der Vorstand der Alternative gegenüber befunden, entweder die „Berichte“ zu beschränken, oder die Beiträge der Mitglieder zu erhöhen. Der Vorstand glaube den wahren Interessen der Gesellschaft gerecht zu werden, indem er eine den Verhältnissen entsprechende Erhöhung der Mitgliederbeiträge vorschlage. Noch habe man dem der Generalversammlung vorzulegenden provisorischen Entwurfe einige Aenderungen

bezüglich des Wahlmodus eingereicht, dieselben seien aber von wesentlich untergeordneter Bedeutung.

Nach dem Bekanntwerden der Vorschläge, welche die Mitglieder als Anlage mit den Berichten erhalten hätten, sei dem Vorstande ein von den HH. A. Kekulé, E. Erlenmeyer und J. Volhard gezeichnetes und mit zahlreichen anderen Unterschriften versehenes Schreiben zugegangen, in welchem die Verfasser eine Reihe von Vorschlägen formuliren, welche zumal die Rechte der auswärtigen Mitglieder betreffen. Einige dieser Vorschläge hätten den entschiedensten Beifall des Vorstandes gefunden, über andere habe letzterer nicht hinreichend Zeit gehabt, sich schlüssig zu machen, wieder andere glaube derselbe von seinem Standpunkte aus entschieden beanstanden zu müssen. Die Vorschläge der HH. Kekulé und Genossen seien dem Vorstande zu spät mitgetheilt worden, um sie der mit der Aufforderung zur Generalversammlung zur Kenntniss gebrachten Tagesordnung einzuverleiben, sie würden daher nach den Statuten der Gesellschaft in der heutigen Generalversammlung nur dann discutirbar sein, wenn sie von einem der Anwesenden in Form von Amendements zu den *ris* eingebrachten Vorschlägen aufgenommen würden. Unter diesen Umständen glaube der Vorstand sowohl den Wünschen der auswärtigen Herren Antragsteller als auch den allgemeinen Interessen der Gesellschaft am besten gerecht zu werden, wenn er aus dem von ihm eingebrachten provisorischen Entwurfe alle diejenigen Punkte entferne, hinsichtlich deren die Meinungen auseinander gingen, und nur diejenigen Vorschläge aufrecht erhalte, welche von beiden Seiten als annehmenswerth erachtet würden. Die streitigen Fragen könnten dann im Sinne eines von Hrn. F. Rüdorff dem Vorstande eingereichten Vorschlages einer aus auswärtigen und einheimischen Mitgliedern zusammengesetzten Commission unterbreitet und nach reiflicher Durchberathung einer neuen Generalversammlung vorgelegt werden.

Nach einer kurzen Discussion, im Laufe deren Hr. E. Schering die finanzielle Lage der Gesellschaft darlegte und an der sich ausserdem die HH. W. Cohn, R. Meyer, A. Müller, A. Orth und B. Schwalbe beteiligten, wurden mit Stimmeneinhelligkeit die folgenden Veränderungen beschlossen:

An die Stelle des § 6 der Statuten tritt die folgende Bestimmung:

Der Beitrag ist jährlich:

20 Mark für die einheimischen Mitglieder,

15 Mark für die auswärtigen Mitglieder und die Theilnehmer.

Die Zahlung des Beitrages für das laufende Kalenderjahr erfolgt an den Schatzmeister *praenumerando* in jährlichen Raten. Neu aufgenommene Mitglieder zahlen den vollen Beitrag für das begonnene Gesellschaftsjahr.

Einheimische Mitglieder, welche einen einmaligen Beitrag von 300 Mark leisten, sind von allen weiteren Zahlungen frei; auswärtige erlangen dieselbe Freiheit von weiteren Zahlungen durch einmalige Zahlung von 200 Mark; jedoch haben dieselben, wenn sie durch Umzug zu einheimischen werden, eine weitere Zahlung von 100 Mark zu leisten.

An die Stelle von alinea 1 im § 10 der Statuten soll die folgende Bestimmung (im Wortlaute des vom Vorstände mitgetheilten Statutenentwurfs § 9 alinea 1) treten:

Die Leitung der Vereinsangelegenheiten und die Verwaltung des Vermögens der Gesellschaft mit der Befugnis rechtsverbindliche Beschlüsse für die Letztere in allen nicht ausdrücklich der Generalversammlung vorbehaltenen Angelegenheiten zu fassen, liegt einem Vorstände ob, welcher besteht aus.

An die Stelle von § 19 soll die folgende Bestimmung treten (im Wortlaute des Vorstandsentwurfs § 18):

Jährlich im December wird durch besondere Aufforderung des Präsidenten die ordentliche Generalversammlung berufen, zu welcher nur Mitglieder Zutritt haben.

In dieser Generalversammlung findet die Ernennung vorgeschlagener Ehrenmitglieder, die Wahl des Vorstandes und die Rechenschaftsablage seitens des Schatzmeisters, sowie der übrigen mit der Verwaltung des Eigenthums der Gesellschaft betrauten Vorstandsmitglieder statt. Es wird eine Commission von 3 Mitgliedern behufs Revision der Bücher und Entlastung ernannt.

Die Berufung der Mitglieder zur Generalversammlung, sowie alle in diesem Statute vorgeschriebenen Mittheilungen, erfolgen mit der vollen Rechtsgiltigkeit behändigten Einladungen, wenn sie vier Wochen vorher durch die Berichte der Gesellschaft veröffentlicht worden sind.

An Stelle des § 26 der Statuten soll folgende Bestimmung treten (im Wortlaute des § 24 des Vorstandsentwurfs):

Die Auflösung der Gesellschaft kann nur erfolgen, wenn sie von mindestens 50 Mitgliedern beantragt, der Antrag ordnungsmässig mitgetheilt, und in einer Generalversammlung durch zwei Drittel Majorität angenommen worden ist.

Die Bestimmungen über die Verwendung des nach Ablösung aller Verpflichtungen verbleibenden Vermögens werden alsdann von derselben Generalversammlung mit einfacher Stimmenmehrheit getroffen.

Es wurde ferner einstimmig beschlossen:

Alle übrigen vom Vorstände oder von den Herren Kekulé und Genossen ausgegangenen Vorschläge auf Statutenabänderung zu erneuter Berathung einer Commission zu unterbreiten, welche aus 5 auswärtigen und 4 einheimischen Mitgliedern, sowie dem Präsidenten für das neue Geschäftsjahr bestehen soll, dessen Stimme bei etwaiger Stimmengleichheit den Ausschlag giebt.

In diese Commission wurden auf Vorschlag des Vorstandes durch Acclamation ausser dem Präsidenten die folgenden Mitglieder ernannt: von Einheimischen die HHrn. A. W. Hofmann, O. Liebreich, C. A. Martius und C. Scheibler, von Auswärtigen die HHrn. E. Erlenmeyer, H. Hlasiwetz, A. Kekulé, Emil Kopp und Lothar Meyer.

Die Berathungen dieser Commission sollen zu einer von den Gewählten zu vereinbarenden Zeit in Berlin stattfinden. Für den Fall, dass von den auswärtigen Commissionsmitgliedern eines die auf ihn gefallene Wahl anzunehmen verhindert wäre, ward auf Antrag von Hrn. C. Scheibler beschlossen, dass Hr. Adolf Lieben aufgefordert werden solle, der Commission an dessen Stelle beizutreten.

Durch die darauf in 5 Gängen erfolgende Wahl des Vorstandes, bei welcher durch Acclamation erwählt die HHrn. O. Burg, H. Orth, F. Rüdorff und B. Schwalbe als Scrutatoren fungirten, wurden ernannt als:

Präsident:

C. Rammeleberg.

Vice-Präsidenten:

A. W. Hofmann	O. Liebreich
H. Wichelhaus	C. Scheibler.

Secretäre:

C. Liebermann	A. Oppenheim.
---------------	---------------

Vice-Secretäre:

Eug. Sell	H. Vogel.
-----------	-----------

Schatzmeister:

E. Schering.

Bei der Wahl zum Bibliothekar fielen auf Hrn. Pinner 28, auf Hrn. Biedermann 27 Stimmen. Da Hr. Pinner die auf ihn gefallene Wahl ablehnte, erklärte der Präsident Hrn. Biedermann als zum Bibliothekar gewählt. Ferner gingen aus der Wahl hervor als

Jahres- der Kasse der Deutschen

Einnahmen.		Thlr.	Sgr.	Pf.	Thlr.	Sgr.	Pf.
Baarbestand am 14. December 1873					884	12	6
Eingegangene Beiträge und Eintrittsgelder.							
Herr Fr. Jobst, Stuttgart	50						
- George F. Barker, New-Haven	50						
- de Coppet, Giessen	50						
- von Fritsche, Frankfurt a./M.	50						
- W. Russel, London	50						
- Voelcker, London	50						
- H. Müller, London	50						
- Charles Girard, Paris	50						
Diverse Beiträge und Eintrittsgelder	3952	18	6		4352	18	6
Eingegangene Zinsen.							
Zinsen von 8 Actien Preuss. Staats-Anleihe im Nenn- werth von Thlr. 750					33	22	6
Uebersetzungskosten wieder zurückerhalten					20		
Summa					5290	23	6
Kassenbestand am 15. December 1873					953	14	
Vermögensbestände							
Kassenbestand in baar wie vorstehend					953	14	
Bestand in Fonds.							
750 Thlr. Nominalwerth Preuss. Staats-Anleihe 4½ pCt., à 100½ Thlr.					755	18	9
Dazu Zinsen a 4½ pCt. bis zum 14. December 1873					7	29	3
Rückständige Beiträge					147	15	
Uebersetzungskosten (von den Verfassern wieder zu ver- güten)					8		
Summa					1872	17	

Abschluss Chemischen Gesellschaft pro 1873.

Ausgaben.							
Drucksachen:		Thlr.	Sgr.	Pf.	Thlr.	Sgr.	Pf.
Rechnung der Dümmler'schen Verlagsbuchhandlung pro 1873					2753		29
Portoauslagen der Buchhandlung					687	2	9
Redactionshonorar					300		
Correspondenzen					173	10	
Auslagen für die Bibliothek:							
Buchbinderarbeiten für die Bibliothek		111	29	6			
Für Journale		18	27				
Diverse Unkosten des Bibliothekars		8	21				
Beaufsichtigung der Bibliothek		50			179	10	6
Diverse Unkosten:							
Remuneration und Auslagen des Castellans der Berg-Akademie		27					
Ein Briefkasten für das Secretariat		8					
Diverse Drucksachen, Circulaire, Karten u. s. w.		100	20				
Portoauslagen von Correspondenten		10	19	6			
Anfertigung des Registers des Jahrganges 1872		55					
Anfertigung von schriftlichen Arbeiten		8	19	9			
Portoauslagen des Schatzmeisters		18					
Portoauslagen des Secretariats		22	28				
Portoauslagen der Redaction		39	20				
Uebersetzungskosten (werden von den Verfassern wieder erhoben)		8			293	17	8
Kassenbestand am 14. December 1873					953	14	
Summa					5290	28	6

am 15. December 1873.

	Thlr.	Sgr.	Pf.	Thlr.	Sgr.	Pf.
Noch zu bezahlende Correspondenzen				226	20	
Verbleibender Rest				1645	27	
Summa				1872	17	

Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:	Auswärtige:
L. Kunheim	H. Limpricht
A. Beringer	H. Hübner
A. Martius	R. Fittig
C. Sarnow	F. von Gorup-Besanez
G. Krämer	L. Henry.

Im Namen der schon im Anfang der Sitzung für die Ehrenmitgliederwahl ernannten, aus den HHrn. A. Beringer, W. Grüne, C. Keferstein und E. Meyer bestehenden Commission von Scrutatoren, berichtete darauf Hr. Beringer:

Für die Wahl sind eingelaufen von Anwesenden 80, von Auswärtigen 204 Stimmzettel. Von den letzteren mussten drei für ungültig erklärt werden, weil dieselben nicht von Mitgliedern der Gesellschaft unterzeichnet waren. Von den 281 gültigen Stimmen sind gefallen auf die HHrn. Frankland 267, Stas 267, Williamson 264, Kekulé 263, Wurtz 262, Cannizzaro 258, Fresenius 250, v. Schrötter 249, Zinin 248 und Brodie 246 Stimmen. Die Genannten wurden daher vom Präsidenten als Ehrenmitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft proclamirt.

Mit der Revision des Jahresabschlusses und der Casse waren auf Aufforderung des Präsidenten die HH. W. Grüne, C. Keferstein und E. Meyer durch Acclamation beauftragt worden.

Im Namen derselben ertheilte, nach vorgenommener Prüfung Hr. Meyer dem Schatzmeister Décharge. Dem Seitens des Präsidenten dem Schatzmeister für seine mühevollen und gewissenhaften Verwaltung ausgesprochenen Dank schloss sich die Versammlung durch lebhaften Zuruf an.

Schliesslich brachte Hr. O. Burg den ausscheidenden Vorstandsmitgliedern und namentlich dem abtretenden Präsidenten für ihre gedeihliche Amtsführung den warmen Dank der Gesellschaft dar. Der Präsident erwiederte und schloss darauf die Versammlung, deren Präsenzliste die Gegenwart von 90 Mitgliedern bekundete, kurz nach Mitternacht.

Nächste Sitzung: Montag, 12. Januar.

Autoren-Register.

A.

- Abel, C. D., s. u. Pat. 79. 458.
Adrieenz, A., Untersuchungen über Benzol, Phenol, Monochlor- u. Monobrombenzol 441.
Akar und Bizot, s. u. Pat. 1271.
Alexejew, P., Einwirkung von Natriumamalgam auf Nitrostyrol 1209.
Alimonda, s. u. Pat. 1421.
Allen, A. H., Theeanalyse 1384.
d'Almeida, Berthelot u. Coulier, Normallösung zur Anfertigung der Beaumé'schen Aräometer 1314.
Ames, s. u. Pat. 1561.
Amies, s. u. Pat. 762.
Anderson, J., s. u. Pat. 684.
Andreoni, Gust., und Biedermann, Rud., Umwandlung d. Naphtylamins in Nitronaphtol 342.
Andrews, A. F., s. u. Pat. 151.
Annaheim, J., Ueber Phenoltrisulfosäure und einige neue Derivate von Oxysulfobenzid 1306.
Anthoine und Genaud, s. u. Pat. 1564.
Apjohn, R., Ueber Vanadium in Meteoriten 1424.
Appenzeller, Untersuchung eines Methylenanilingrüns 965.
Armstrong, Abkömmlinge des β -Dinitrophenols, Einwirkung von Brom in Gegenwart von Jod auf Trinitrophenol, Schmelzpunkt-Regelmäßigkeiten 76. Einwirkung von Na auf Anilin 150. Einwirkung von Chloressigsäure auf Nitrate und Nitrite

572. Untersuchungen über Isomerieverhältnisse in der Phenolreihe 649. Ueber die Einwirkung der Schwefels auf substituirte Aniline 663. Ueber Isomerie 681.

Armstrong und Field, Ueber die Natur und einige Abkömmlinge des Steinkohlentheerkresols 978.

Aronheim, B., Synthese des Naphtalins 67.

Ashworth, J., und Whitaker, G. s. u. Pat. 1554.

Asselin, E., Löslichkeit von Seifen und Calciumsulfat in Glycerin 569.

Atterberg, A., Beiträge zur Kenntniss des Molybdäns 1464.

Aubé, s. u. Pat. 40.

Audouin und Pelouse, Apparat zur Condensation von durch Gase fortgerissenen Flüssigkeiten 1260.

van Auken, s. u. Pat. 761.

Aussédot, s. u. Pat. 1561.

B.

Bachet, s. u. Pat. 762.

Badin, L. A., s. u. Pat. 629.

van Bärle, V., s. u. Pat. 1552.

Baeyer, A., Ueber die Verbindungen der Aldehyde und Alkohole mit den aromatisch. Kohlenwasserstoffen 220. Unterscheidung des Chinizarins vom Alizarin 511.

Baily, W. H., s. u. Pat. 458.

Baird, J., s. u. Pat. 1323.

Bajault, F., u. Roche, Stahlbereitung 69, s. u. Pat. 1271.

Ballo, M., Ueber die Einwirkung des

- Oxalsäureäthyläthers auf Naphtylamin 247.
- Banc, Pasteur und Cie., s. u. Pat. 157.
- Band, s. u. Pat. 761.
- Bang, Blanchard, und Provost, s. u. Pat. 153. 1420.
- Barbaglia, G. A., Einwirkung des Chlors auf Isobutylaldehyd 317. Zur Kenntniss des käuflichen und reinen Isobutylaldehyds und Isobutylalkohols 910. Ueber eine polymere Modification d. Isobutylaldehyds 1064.
- Barbet, s. u. Pat. 764.
- Barbier, Untersuchung des Fluorens 1263.
- Bardy, C. E., Dusart, L., u. Gibon, E., s. u. Pat. 205. 1140.
- Barnatt, J., und Vokins, W., s. u. Pat. 152.
- Barron, J., und Crosfield, C. J., s. u. Pat. 686.
- Barry, Th. D., Ueber das Propiophenon 1006.
- Barsilowsky, Oxydation des Paratoluidins durch Kaliummanganat 1209.
- Basarow, A., Constitution der Ueberjodsäure 92.
- Basset, s. u. Pat. 766.
- le Batteux, Depoisson, Knab, de la Porte, s. u. Pat. 1422.
- Baubigny und Lauth, Ch., Gewinnung von Anilingrün ohne Jod 825.
- Bauer, A., u. Stingl, J., Die Wiener Weltausstellung von 1873 838.
- Baumann, E., Ueber die Addition von Cyanamid 1371. 1403.
- Baumbauer, H., Ueber die Affinität des Broms zum Sauerstoff 598. Ueber d. natürliche System d. Elemente 652.
- Baufstark, F., Ueber einen neuen Bestandtheil des Harns 833. Untersuchungen über die Cholsäure 1185. Cholsäure u. Proteinverbindgn. 1377.
- Beau u. Commaille, s. u. Pat. 1318.
- Béchamp, A., Gerinnen d. Milch 451.
- Beckmann, J., Ueber einige Derivate des Benzophenons 1112.
- Becks, A. T., s. u. Pat. 1323.
- Behr, A., und van Dorp, W. A., Ueber Acenaphten und Naphtalsäure 60. Ueber die Einwirkung des erhitzten Bleioxyds auf organische Körper 753.
- Beilstein, F., Ueber die Metallderivate des Cyanamids 1185.
- und Kuhlberg, A., Ueber Trinitronaphtaline 647.
- und Kapffer, A., Ueber Cymole, Wermuthöl und Cuminsäure 1181.
- le Bel, J. A., Verfahren zur Isolirung von activem Amylalkohol aus gewöhnlichem 1814.
- Belgrand und le Blanc, Unschädlichkeit der Bleiröhren bei Wasserleitungen 1416.
- Belluci, Untersuchung des von grünen Pflanzentheilen ausgehauchten Sauerstoffs 142.
- Bender, C., Beziehungen zwischen d. Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles in Gasen u. deren Moleculargewicht 665.
- Benedikt, R., Ueber das einbasische Kalksaccharat 413.
- Benson, M., s. u. Pat. 204. 205.
- Bente, F., und Hübner, H., Ueber Benzylchlorid und die gleichartige Wirkung von Chlor und Salpetersäure auf dasselbe 803.
- Bérouton und Sanial, s. u. Pat. 1270.
- Berthelot, Statik d. Salzlösungen 69. Classification der Säuren 148. Absorptionswärme von HCl, HBr und HJ 452. Constitution der Lösungen d. Wasserstoffsäuren 567. Auflösungswärme des trocknen Kali- und Natronhydrats 622. Auflösungswärme des Ammoniaks, sowie der Oxyde des Calciums, Bariums und Strontiums 625. Verbrennungswärme d. Ameisensäure 823. Therm. Untersuch. der Auflösung des Chlors in Wasser u. der Oxydation verschiedener Salze durch Chlor 967. Ueber die gegen

- seitige Verdrängung der Wasserstoff-säuren 1260. Therm. Untersuchung über die Bildung einiger Cyanide 1262. Zersetzung unlöslicher Salze durch Säuren 1262. Einige calorimetrische Bestimmungen und Probleme 1314. Ueber die Theorie des Athmungsprocesses 1416. Ueber die Stabilität und die Zersetzungsweisen der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs 1559. Ueber einige salpetrisaure Salze und Darstellung von Salpetersäureanhydrid *ibid.*
- Berthelot, d'Almeida u. Coulier, Normallösung zur Anfertigung der Beaumé'schen Aräometer 1314.
- Beveridge, A., s. u. Pat. 458.
- Bichat, Ueber Circularpolarisation u. Krystallform einiger Hyposulfate 1315. Rotationsvermögen des Mannits 1418.
- Biedermann, R., Kresolderivate 325. Ueber Nitronaphtol 1117.
- u. Andreoni, G., Umwandlung des Naphtylamins in Nitronaphtol 342.
- und Pike, W. A., Ueber Kresotinsäure 323.
- Bindschedler, E., Trennungsmethoden für Toluidin und Pseudotoluidin 448.
- Biot, s. u. Pat. 760. 764.
- Birch, J., s. u. Pat. 1476.
- Birch, W., s. u. Pat. 1553.
- Birnbaum, K., Ueber die Hygroscopicität d. Monocalciumphosphats 898.
- Bischofinck, L., Ueber die gechlorten Acetonitrile 731.
- Bizio, G., Gewandfarbe des heiligen Ambrosius 142.
- Bizot und Akar, s. u. Pat. 1271.
- Bläckburn, R., s. u. Pat. 78.
- le Blanc und Belgrand, Unschädlichkeit der Bleiröhren bei Wasserleitungen 1416.
- Blanchard, Bang und Provost, s. u. Pat. 153. 1490.
- Blochmann, Zwei Gasanalysen 1402.
- Blomstrand, W., Correspondenz aus Lund 1468.
- Blondin, s. u. Pat. 760.
- Bobrownicki, A., und Christy, F., s. u. Pat. 1323.
- Bocquet u. Crespel, s. u. Pat. 157.
- Bodmer, J. J., s. u. Pat. 684.
- Böhm, J., Ueber die Bildung von Sauerstoff durch grüne in CO₂-halt. Wasser getauchte Landpflanz. 550. Ueber die Respiration von Landpflanzen *ibid.*
- Böhringer, A., und Wallach, O., Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf Crotonchloral 1589.
- Böke, J., Ueber Ozon 489. Einwirkung von Ozon auf Pyrogallol 486. Entziehung von Stickstoff an Alkaloiden 488.
- Böttger, Rud., Vorlesungsversuche über activ. Wasserstoff und activ. Sauerstoff 1396. Einwirkung v. Ammoniak auf Silbersuperoxyd 1398.
- und Petersen, Th., Ueber einige Stickstoffverbindungen des Anthrachinons 16. Nitrirung des Anthrachinons 20.
- Böttlinger, C., Ueber Brenztraubensäure 787. Ueber die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Brenztraubensäure 893.
- Bogget u. Macintosh, s. u. Pat. 41.
- Boillot, A., Blausäure durch Vereinigung von Cyan und Wasserstoff 626.
- du Bois-Reymond, E., Nekrolog auf Bence Jones 1585.
- Bolas, T., Ueber wasserfreie Krystalle von schwefelsaur. Eisenoxydul 1551.
- Bonneville, H. A., s. u. Pat. 577.
- Bonsfield, G. T., s. u. Pat. 1142.
- Bordone, s. u. Pat. 155.
- Borodin, A., Ueber einen neuen Abkömmling des Valerals 982. Ueber die Constitution des Hydrobenzamins u. seine Umwandlung in Amarin 1258.
- Borodulin, N., Einwirkung v. Kaliummanganat auf Invertzucker u. Bestimmung mineral. Bestandtheile im Saft der Runkelrüben 1207.
- Bouchardat, Untersuchung des Ro-

- tationsvermögens von Mannitderivaten 968.
- Boulanger u. Farez, s. u. Pat. 1270.
- Boulouvard, s. u. Pat. 764.
- Bourgois, Einwirkung von Brom auf Dibrombernsteinsäure 146. 197. Bildung v. Isodibrombernsteinsäure 624. 825. Oxymaleinsäure aus Kaliumbrommaleat 678. Zersetzung von Silbersuccinat durch Hitze 971.
- Boussingault, Nitrification d. Ackererde 36.
- Bouvier, Brown u. Funkhouser, s. u. Pat. 1273.
- Brackebusch, E., Ueber Glycerinabkömmlinge 1289.
- Bradlay, L., s. u. Pat. 976.
- Braham, P., Mikroskop zur Beobachtung magnetischer und elektrischer Vorgänge 75.
- Brenken, O. u. Hübner, H., Untersuchung über Phenole 170.
- Brigel, G., Verunreinigungen d. Bleis und ihr Einfluss 191.
- Bris, s. u. Pat. 157. 1317.
- Brodé, J. u. L. A., s. u. Pat. 205.
- Brodie, B., Synthese von Grubengas und Ameisensäure 573.
- Brooks, s. u. Pat. 1473.
- Brown, Bouvier u. Funkhouser, s. u. Pat. 1273.
- Brown, P., Gärung unter verändertem Druck 829.
- Brown, W. M., s. u. Pat. 1429. 1553.
- Brückner, A., Vorläufige Mittheilung über Dinitrosulfocarbonylid 1103.
- Brüning, A., Darstellung d. Fuchsin 25. Antwort auf Coupier's Bemerkungen dazu 1072.
- Brunner, Auffindung des Digitalins und Atropins 96.
- Budenberg und Schapfer, s. u. Pat. 154.
- Bügheimer, L., Hydrosimmsäurealkohol, Phenylpropylalkohol, Allylbenzol 214.
- Bull, W., s. u. P. 1552.
- Buttlerow, A., Darstellung v. Methyl-, Isobutyl-, tertär. Butyljodür 561. Darstell. v. Trimethyllessigsäure 564. Constitution des Pinacollins 1254.
- Buttlerow, A., u. Gorjainow, B., Absorption des Aethylens d. Schwefelsäure 196. Versuche zur Polymerisation der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe 561.
- C.**
- Cabours, A., Derivate des normalen Propylalkohols 73. 567. 821. 1266. Metallderivate des Gährungsbutylalkohols 1556.
- Campbell, D., s. u. Pat. 458.
- Cannizzaro und Sestini, Santonsäure u. Bromsantonin 1201.
- v. Canstein und Neubauer, Ueber die Saftbewegung in der Weinrebe 1411.
- Caratti, V., s. u. Pat. 458.
- Carbonères, Sohn und Rouf, s. u. Pat. 154.
- Carius, L., Ueber Absorption von Ozon in Wasser 806.
- Carnelly, T., Vanadins. Thallium, Silber u. Natrium 74.
- Caro, H., und Gräbe, Ueber Rosolsäure 1390.
- Caudrellier u. Ginet, s. u. Pat. 765.
- Caventon, E., Kohlenwasserstoffe aus condensirtem Leuchtgas 70.
- Champion, S., Pellet und Grenier, Bestimmung kleiner Natriummengen mit dem Spectroscop 453.
- Chankard, J., Chlorophyllspectra 34. 267.
- Charavel, s. u. Pat. 155.
- Chautard, J., Untersuchungen über das Spectrum des Chlorophylls 1265.
- Chiffroy, s. u. Pat. 156.
- Christiansen, C., u. Topsoe, H., Krystallographisch-optische Untersuchungen 1471.
- Christopher, J. S., und Lackenstein, J. F., s. u. Pat. 1554.
- Christy, T., s. u. Pat. 977.
- u. Bobrownicki, s. u. Pat. 1322.

- Church, Zusammensetzung d. Autunits 1474.
- Church, S. K., s. u. Pat. 458.
- Cintolesi, F., Contraction von Alkohol mit Wasser im Dampfsustande 148.
- Clark, A. M., s. u. Pat. 271. 576. 771. 772.
- Clark, J., u. Woods, J. E. T., s. u. Pat. 1554.
- Claus, Ad., Ueber Dichlorbenzoesäure 721. Azophenylen und Azobenzoesäuren 723. Zur Kenntniss d. Sulfoharnstoffe 726.
- Clermont, s. u. Pat. 765.
- Clermont, A., Trichloracetate 568.
- Clermont, Ph. de, Brenstraubensäure u. Bibrombrenstraubensäure 72.
- Cleve, Ueber die Platinbasen 1468.
- Cleve, P. T., und Höglund, O. M., Ueber Yttrium- und Erbiumverbindungen 1467.
- Coales, F., s. u. Pat. 576.
- Cochard und Rousseau, Sohn, s. u. Pat. 763.
- Collet, J. K., s. u. Pat. 772.
- Colley, A., Tetracetomononitrose 197.
- Commaille u. Beau, s. u. Pat. 1318.
- Comp. des fonderies et forges de Terre-Noire, la Voulte et Bességes, s. u. Pat. 44.
- Comp. Paris. d'éclairage et de chauffage par le gaz, s. u. Pat. 1421.
- Conrad, Verhalten des Natriumbenzoats beim Erhitzen 1395.
- Conroy, John, Ueber Strontium- u. Calciumperoxyd 769.
- Constantin, s. u. Pat. 1562.
- Coquillion, Oxydation von Kohlenwasserstoffen mit glühender Platinspirale 1264.
- Corbett, W., und Harrop, J. J., s. u. Pat. 1475.
- Cornish, K. H., s. u. Pat. 1142.
- Cory, s. u. Pat. 1561.
- Cory, W. H. und E., s. u. Pat. 37.
- Cossa, A., Löslichkeit des Gipses in Wasser; Einwirkung der gesättigten Lösung auf Felsarten 757.
- Coulier, d'Almeida u. Berthelot, Normallösung zur Anfertigung der Beaumé'schen Aräometer 1314.
- Coupiér, Ueber d. neue Methode der Darstellung des Fuchsin nach Brüning 423.
- Cownley, A. J., und Paul, Anthracenbestimmung 1384.
- Cowper, E. A., s. u. Pat. 975.
- Crafts, Titration des Eisens mittelst Natriumhyposulfit 825.
- Crampton, T. R., s. u. Pat. 457.
- Crespel u. Bocquet, s. u. Pat. 156.
- Cronander, A. W., Verbindungsfähigkeit von Phosphorsuperchlorid mit anderen Chloriden 1466.
- Crosfield, C. J., und Barron, J., s. u. Pat. 686.
- Crum-Brown, Verbindung von Bromessigsäure mit Methylsulfid 1384.
- Cuignet u. Delanne, s. u. Pat. 1271.
- Culp, J. D., s. u. Pat. 1141.
- von Czarnomsky u. Oppenheim, Einwirkungsproduct von Quecksilberoxyd auf Benzamid 1392.

D.

- Dale u. Schorlemmer, Aurin 203.
- Dauchell, F. L. L., s. u. Pat. 1141.
- Danks, S., s. u. Pat. 628. 1420.
- Dann, J. T., s. u. Pat. 1428.
- David, H. u. Tommasi, D., Essigsäurepikrinsäureanhydrid 1134.
- Davies, N., Ueber einige chemische Reactionen 75.
- Davies, G., u. Turner, I. A., s. u. Pat. 1322.
- Deacon, s. u. Pat. 760.
- Debray, H., Dissociation des rothen Quecksilberoxyds 1133.
- Deering, W. H., Ueber den Essigsäuregehalt des sogenannten pyrogallussaur. Bleis 571.
- Déherain, G., Ueber den Process der Stickstoffabsorption durch die Ackererde 679.
- Deiss, s. u. Pat. 39. 1562.
- Delamotte u. Martin, s. u. Pat. 1317.

- Delaune u. Cuignet, s. u. Pat. 1271.
 Delattre, Vater u. Sohn, s. u. Pat. 89.
 Delattre, C., s. u. Pat. 459.
 Delaunay, s. u. Pat. 1189.
 Delidon, s. u. Pat. 157.
 Demailly, s. u. Pat. 42.
 Demarçay, E., Ueber Verbindungen des Titanchlorids mit Aethern und Säurechloriden 822. Untersuchung des ätherischen Oels der römischen Camille 1262.
 Demole, E., Ueber das Oxäthenanilin 1024.
 — u. Ladenburg, A., Ueber das Aethylchlorhydrat 1028.
 Demtschenko, St., Ueber die Bildung des polymeren Isobutylaldehyds 1176.
 Denne, T. J., u. Hentschel, A., s. u. Pat. 977. 978. 1140.
 Dennis, J. H., s. u. Pat. 1427.
 Depoison u. Knab, s. u. Pat. 762.
 —, —, le Batteux u. de la Porte, s. u. Pat. 1422.
 Dervaux-Ibled, s. u. Pat. 39.
 Descloiseaux, Amblygonit u. Montbrasit 197.
 Descoubet, s. u. Pat. 1138.
 Devilles, s. u. Pat. 1271.
 Dewar, J., Photometrische Messung hoher Temperaturen 1886.
 — u. Dittmar, W., Dampfdichte des Kaliums 572.
 Dianin, Einwirkung des Eisenchlorids auf die isomeren Naphtole 1252.
 Digeon, s. u. Pat. 1480.
 Dingley, W., s. u. Pat. 37.
 Ditte, Krystallisirte Borate auf trockenem Wege 1267. 1269.
 Dittler, Aug., u. Liebermann, C., Ueber die isomeren α - u. β -Derivate des Naphtalins 945.
 Dittmar, W., u. Dewar, J., Dampfdichte des Kaliums 572.
 Divers, Verbindung von Ammoniumnitrat mit Ammoniak 75 Ueber die Eigenschaften des mit Ammoniakgas gesättigten Ammoniumnitrats 1423.
 Dodé, s. u. Pat. 1273. 1316.
 Dolé u. Moulin, s. u. Pat. 1138.
 Don, T., s. u. Pat. 459.
 Donkin, W. F., Ueber die directe Synthese des Ammoniaks 972. Verfahren zur Bestimmung von Nitraten in Trinkwassern 1320.
 Doré, s. u. Pat. 1562.
 van Dorp, W. A., u. Behr, A., Acenaphten u. Naphtalsäure 60. Ueber Einwirkung des erhitzten Bleioxyds auf organische Körper 759.
 Dorsett, s. u. Pat. 1562.
 Dorville, s. u. Pat. 1270.
 Doyen, s. u. Pat. 1475.
 v. Drasche, R., Ueber Serpentine 555.
 Drobjesgin, St., Ueberführung der Diäthoxalsäure in die Diäthylsäure 1175.
 Dubouché, s. u. Pat. 1563.
 Duff, C., s. u. Pat. 976.
 Dufrené, H. A., s. u. Pat. 686.
 Dumas, s. u. Pat. 155.
 Duncan u. Newlands, s. u. Pat. 768.
 Dupont, L., s. u. Pat. 1476.
 Dupont u. Richard, s. u. Pat. 1480.
 Dusart, L., Gibon, u. Bardy, C., s. u. Pat. 205. 1140.
 Dutreix u. Rémond, s. u. Pat. 156.
 Duvillier, E., Bestimmung des Gehalts des Chromgelbs an Bleisulfat, Zersetzung des Bleichromats durch Salpetersäure 767.
- E.**
- Eagles, T. D., s. u. Pat. 778.
 Effert Eghis, Ueber einige Methoden der Bildung zusammengesetzter Aether 1176.
 Elissasoff, St., Ueber das Ceten 1176.
 Elketoff, Ueberführung des Isobutylbromids in das Bromid des Trimethylcarbinols, des Isocamylbromids in das HBr-Amylen, Zersetzung des äthyl-oxals. Kaliums durch Hitze 1259.
 Elsdon, R., s. u. Pat. 38.
 Elwert u. Müller, s. u. Pat. 1479.
 Emmerling, A., Acetonderivate 22.
 Eine neue Synthese d. Glycocolls 1351.

- Emmerling, A. u. Engler, C., Notiz über die Reductionsproducte des Acetophenons mit Natriumamalgam 1005.
- Engel, E., Befreiung der Salzsäure v. Arsen 625.
- Engelhardt, A., u. Latschinoff, P., Derivate der Diphenyls 193.
- Engler, C., Ueber das Anilido-Acetonitril 1003.
- u. Emmerling, A., Notiz über die Reductionsproducte des Acetophenons mit Natriumamalgam 1005.
- u. Heine, H., Ueber die Einwirkung des Ammoniaks u. seiner Abkömmlinge auf d. Ketone bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln 638.
- u. Leist, A., Ueber das Aceto-Cinnamon und einige andere bei der trocknen Destillation von zimmtsäurem mit essigsäurem Kalk entstehende Producte 254. Eine neue Methode zur Darstellung von Ketonen 257.
- Evans, D., u. Gregg, S., s. u. Pat. 152.
- Evrard, s. u. Pat. 1318.
- F.**
- Fares u. Boulanger, s. u. Pat. 1270.
- Faure u. Kessler, s. u. Pat. 40, 765, 1316.
- Faust, Aug., Ueber die Constitution der Chlorphenole, der Chlornitrophenole u. der Nitrophenole 132. Ueber das Verhalten des Monochlorphenols von 218° Siedepunkt in der Kaltschmelze 1022.
- Favre, P. A., Ueber die thermochemischen Bestimmungen mittelst d. Queckalbercalorimeters 1133.
- Fenner u. Versmann, s. u. Pat. 154.
- Ferrière, Einwirkung von ammoniakalischer Kupferoxydlösung auf Anilinacetat 1266.
- Fieberg, E., u. Schmidt, Ernst, Ueber das Propylphenylketon 493.
- Field, F., Verhalten von Acetaten gegen Bleisalze 270.
- Field u. Armstrong, Ueber die Natur und einige Derivate des Steinkohlentheerkresols 973.
- Figatner, H., s. u. Pat. 1426.
- Filoti u. Paternò, Auftreten v. Anthracen bei der Darstellung des Benzylphenols, Einwirkung von Chloracetyl, Phosphorchlorid, conc. Schwefelsäure, Kohlensäure u. Natrium auf Benzylphenol 757. Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Benzylphenol 1201.
- Finlay, F., s. u. Pat. 977.
- Fish, R., s. u. Pat. 1140.
- Fittica, F., Ueber die Identität der Cymole aus Campher, Ptychotisöl u. Thymol u. über ein zweites Thio-cymol 938.
- Fittig, R., Phenanthren u. Anthracen 167. Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff aus dem Diphenylketon 187. Ueber den Phenylpropylalkohol 214. Ueber Chinone 1399.
- u. Krügener, R., Allylbenzol an Zimmtalkohol 214.
- Fitz, A., Alkoholische Gärung durch *Mucor Mucedo* 48. Quellen der Gärungswärme 57.
- Fitz-Gerald, D. G., u. Molloy, B. C., s. u. Pat. 1141.
- Flavitzky, F., Einwirkung von Al auf $ZnCl^2$ u. $MgCl^2$, Zersetzung von $AlNaCl^4$ durch Wasser 195. Zwei neue Amylene 562. Amylen aus Isoamylalkohol 1254.
- Fleischer, Mittheilungen über einen neuen Respirationversuch mit Schafen 1408.
- Fleischer, A., u. Kekulé, Aug., Oxycymol aus Campher 934. Untersuchungen über einige Körper der Camphergruppe.— Carvolu. Carvacrol 1037.
- Flesh, A. P., Ueber einige Schwefel-derivate des Cymols 473.
- Flight u. Maskelyne, St., Ueber die Farbe der Diamanten 1413. Destillationsmethode zur Bestimmung der

- Kieselsäure 1414. Oaledonit v. Leadhills 1473.
- Flight, W., Mayer, Michaelis u. Oppenheim, Die Chemie auf der 46. Versamml. Deutsch. Naturforsch. u. Aerzte zu Wiesbaden 1887.
- Forbes, H. V., u. Lysons, L. G., s. u. Pat. 1427.
- Fordos, Verhalten von Bleischrot gegen Wasser 1416.
- Forquignon u. Leclerc, A., Apparat zur Erzeugung hoher Temperaturen mittelst Leuchtgas 69.
- Fortoul, s. u. Pat. 1422.
- Foster, G. C., Ueber die Verlässlichkeit von Siemens' Pyrometer 1386.
- Fournier, s. u. Pat. 1563.
- Franchimont, Bibrombernsteinsäure, Aconitsäure, Versuche zur Synthese der Citronensäure 199. Bibrombernsteinsäure, Nebenproducte bei der Darstellung von Benzylcyanid aus chlorbenzolhaltigem Benzylchlorid 768.
- French, B., s. u. Pat. 1142.
- Freydier-Dubreuil, s. u. Pat. 155. 1270.
- Friedel, Ch., Delafossit 1135. Zersetzung von Bromchlorkohlenstoff im Licht 1315. Ueber natürlichen und künstlichen Tridymit 1420. Dichlorglycid 1478.
- u. Silva, Derivate d. Pinakons 35. Pinacollalkohol u. Derivate 70. 145. 146. Darstellung grösserer Mengen von Pinakon 267. Methylalkohol durch Destillation von Calciumformiat 624. Pivalinsäure, Salze, Constitution 826. Ueberführung von Aceton in Glycerin 969.
- Froitzheim, L. A., s. u. Pat. 1322.
- Fronmüller, C., Ueber das Cyanthallium 1178.
- Froté, Ch., Naphtylphenylmethan 451.
- u. Tommasi, D., Darstellung von Benzylnaphtylamin 971.
- Fuchs, Oxydationsproducte des Diparatolyketons 1255.
- Fudakowski, H., Activwerden des Sauerstoffs bei langsamen Oxydationen 106.
- Funkhouser, Brown u. Bouvier, s. u. Pat. 1273.
- G.
- Gahn, H., s. u. Pat. 772.
- Gai, H., Trichloracetylchlorid, -bromid u. -jodid 570. Einwirkung von Jodallyl auf die K-Verbindung des Nitroäthans, Isomeres des Piperidins 767. Untersuchung der Alan-Gilan- oder Hilan-Hill-Essenz 324. Darstellung von Tribromäthylsäure 1268.
- Garneri, J., s. u. Pat. 151.
- Garton, W., s. u. Pat. 456.
- Gatty, F. A., s. u. Pat. 37. 977.
- Gauduin, s. u. Pat. 41.
- Gautier, A., Phosphorverbindung P_2H_2O 36. Phosphorverbindung P_2H_2O 70. 73. Conservirung thierischer Stoffe durch Blausäure 1419.
- v. Gegerfelt, H., Ueber die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Allylchlorür 720.
- Géllis, A., Sulfide des Arsens 677.
- Gensud u. Anthoine, s. u. Pat. 1564.
- Georges, s. u. Pat. 40.
- Gerber, N., Ditolyamin 446.
- Gerhard, J. W., u. Light jun., J., s. u. Pat. 205.
- v. Gerichten, Selensäure und deren Salze 162.
- Gerstl, R., Correspondenzen aus London 74. 147. 200. 268. 453. 571. 626. 681. 769. 826. 972. 1135. 1319. 1423. 1472. 1548. Die Chemie auf der 48. Versamml. der Brit. Association in Bradford 1194. 1382.
- Gerver, Ueber Sulfoorthotolidinsäure 1008.
- Gauther, A., Zur Geschichte der Hydrate einbasischer Säuren 403. Nekrolog auf J. Fr. H. Ludwig 1578.
- Gibbs, W., Ueber Cobaltbasen 330.
- Gibon, E., Dusart, L., u. Bardy, C., s. u. Pat. 205. 1140.

- Ginet u. Caudreller, s. u. Pat. 765.
 Ginié, s. u. Pat. 42.
 Girard, Aimé, Ueber den Matezit 1814.
 Girard, Ch., Anwendung der Diphenylaminsulfosäure zum Färben, Dikresylamin 1816.
 Girard, E., Derivate des Pseudotoluidins 444.
 Gladstone, Optische Eigenschaften der Cymolvarietäten 829. Ueber schwarze metallische Niederschläge 1888.
 — u. Tribe, Darstellung von Zinkäthyl durch das Cu-Zn-Element 200. Natur des Niederschlags auf d. Zinkfolie d. Cu-Zn-Elements 270. Zersetg. v. Jodäthyl und Jodmethyl durch d. Cu-Zn-Element 454. Herstellung des Cu-Zn-Elements 974. Einwirkung d. Cu-Zn-Elements auf die Propyljodide 1185. Zersetzung v. Jodäthyl durch d. Cu-Zn-Element 1550.
 Glinsky, Ueber das Cyanchlorhydrin des Äthylglycerins 1256. Jodmilchsäure *ibid.*
 le Gloabec u. Morio, s. u. Pat. 156.
 Godefroy, s. u. Pat. 1272.
 Godin, s. u. Pat. 41.
 Goldschmidt, Guido, Ueber die Verbindungen von Bromal u. Chloral mit Benzol 985. Ueber das Diphenyläthan 1501.
 — u. Hepp, E., Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff d. Stilbeneihe 1504.
 Golubeff, Ueber d. Amidobenzil 1258.
 Gorjainow, B., u. Buttlerow, A., Absorption des Äthylens durch conc. Schwefelsäure 196. Versuche zur Polymerisation der Kohlenwasserstoffe der Äthyleneihe 561.
 Gourdon, C., Heliographische Clichés 680.
 Gouvenain, D., Untersuchung der Mineralwässer von Vichy, Bourbon-l'Archambault u. Nérès 628.
 Grabowski, J., Ueber einige Naphthalinverbindungen 224. Ueber die Einwirkung von H_2SO_4 auf Chloral 225.
 Ueber die Einwirkung von Pyromellithsäure auf β -Naphthol 1065.
 Ueber die Verbindungen von Chloral mit Schwefelsäure 1070.
 Grabowsky u. Saytzeff, Schwefelverbindungen der isomeren Butylalkohole 1256.
 Gräbe, C., Ueber das Verhalten der Chinone beim Erhitzen mit Natronkalk 68. Synthese des Phenanthrens 125.
 — u. Caro, H., Ueber Rosolsäure 1390.
 Grakowia, G., Neue Mineralien auf Elba 142.
 Gray, J. W., s. u. Pat. 771.
 Gray, T., s. u. Pat. 1475.
 Green, R. E., s. u. Pat. 684.
 Gregy, S., u. Evans, D., s. u. Pat. 152.
 Grenier, Champion, S., u. Pellet, Bestimmung kleiner Natriummengen mit dem Spectroskop 453.
 Gréte, E. A., u. Hübner, H., Ueber Metabromtoluol 801.
 Griess, Peter, Ueber aromatische Amidosäuren u. Alkoholradicalen 585.
 Grimaux, E., Einwirkung von nascent. Wasserst. auf Bichlornaphthydren-glycol 84. Erstarrungstemperatur der Gemenge von Wasser u. Essigsäure 266. 566. Hydronaphtochinon aus Bichlornaphthydren-glycol 267. Verhalten des Bichlornaphthydren-glycols 268. Bromcinnamol aus Äthylbenzol 569. Darstellung des Stycerins 969.
 Grimm, F., Ueber das Phalein des Hydrochinons u. Chinizarin 506.
 Grimshaw, H., Äthyl-Äthyl 74.
 — u. Schorlemmer, O., Ueber die Oenanthylsäure u. d. normalen Heptylalkohol 596.
 Grinlinton, J. J., s. u. Pat. 150.
 Groshans, J. A., Ueber die Natur der Elemente 519. 523. 704. 1079. 1295. 1354.
 Grote u. Tollens, Ueber eine durch Behandlung von Zucker mit verdünnt. Schwefelsäure entstehende Säure 1390.
 Grucarevic, S., u. Merz, V., Zur

- Synthese der Ketone 60. 966. Ketone aus aromatischen Kohlenwasserstoffen u. Säurechloriden 1238. Spaltung einiger Ketone durch Natronkalk 1246.
- Gscheidlen, Apparat, um Lösungen bei Luftabschluss zu mischen 1408.
- Guaracchi, J., Ueber Umwandlung des Cymols in ein drehendes Tereben, Einwirkung von Amidon auf Phenole 758.
- Guétat aîné, s. u. Pat. 1278.
- Guhl, Nitrobutan 965.
- Guion, s. u. Pat. 1270.
- Gustavson, G., Ueber die Darstellung von Sulfurylchlorid aus Schwefelsäureanhydrid u. Chlorbor 9.
- Guthrie, G., Beziehung zwischen Elektrizität u. Wärme 204.
- H.**
- Haarmann, W., Ueber einige Derivate des Salicylaldehyds 888.
- Habermann, Ueber die Bildung von Tetrabromkohlenstoff aus Bromoform 549.
- Hässelbarth, P., u. Hübner, H., Ueber Bromtoluolabkömmlinge als Beweismittel für die Natur der Bromtoluole 410.
- Haffter, H., u. Meyer, Victor, Ueber Chloralbestimmung 600.
- Håkansson, P., Ueber die Tolnoldisulfosäure 1467.
- Hammer, W., s. u. Pat. 78.
- Hannay, J. B., Quantitative Bestimmung des Quecksilbers 270. Ueber Zirkonerde 571. Ueber Monochlorjod 770. Ueber Schwefelbrom ibid. Arsenotellurit 830. Einwirkung von Trichloriod auf Schwefelkohlenstoff 1321. Ausdehnungscoefficient des Schwefelkohlenstoffs 1428.
- Harcourt, V., u. Fison, Continuirlicher Process zur Reinigung des Leuchtgases u. zur Gewinnung von Schwefel u. Ammoniaksalzen 1385.
- Hargreaver u. Robinson, s. u. Pat. 761.
- Harrison, C. W. u. A. H., s. u. Pat. 1428.
- Harrop, J. J., u. Corbett, W., s. u. Pat. 1475.
- Hartley, W. N., Ueber das Verhalten von Natriumalkohol bei Behandlung mit Acetamid 770. Ueber d. optischen Eigenschaften d. K-Ca-Cr-Oxalats 1435.
- Haseltine, G., s. u. Pat. 1476.
- Hautefeuille, P., Ueber künstlich krystallisirte Chlorovanadate 1269.
- und Troost, L. Chlorbor und Chlorasilicium 84. Maximal- u. Transformationsspannung des Phosphordampfes 68. 144. Sprudeln des Gusseisens, Siliciumgehalt desselben 265. Absorption von CO u. H in Eisensorten 266.
- Hauseur, s. u. Pat. 43.
- Hayduk, Ueber das Phenanthren 532.
- Hedley, G. H. C., s. u. Pat. 206.
- Heine, H., u. Engler, C., Ueber die Einwirkung des Ammoniaks u. seiner Abkömmlinge auf die Ketone bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln 638.
- Heints, A., Athmung u. Binnenluft der Zuckerrüben 670. Ueber Dampfpresfilter 819.
- Hell, C., Ueber Versuche zur Darstellung der Methyläthyllessigsäure u. die Synthese eines Korksäureäthylesters 28.
- Hélonis, s. u. Pat. 42.
- Hemilian, W., Sulfobuttersäure 196. Darstellg. organischer Sulfosäuren 562.
- Henderson, J., s. u. Pat. 37. 457. 1318.
- Henderson u. Königs, s. u. Pat. 153.
- Hengst, C. F., u. Muschamp, J. B., s. u. Pat. 1475.
- Henninger, A., Kohlenwasserstoff aus Erythrit 70. Ueber die Hydrate einbasischer Säuren 605. Correspondenzen aus Paris 38. 68. 144. 197. 265. 450. 566. 622. 676. 766. 821. 967. 1133. 1260. 1313. 1416. 1477. 1554.
- d'Henri, L., Alkalimetrie bei künstlicher P.leuchtung 144.

- Henry, L., Untersuchungen über die Aetherderivate der mehratomigen Alkohole u. Säuren 259. Ueber die Propargylverbindungen 728. 739. Bemerkungen über die Flüchtigkeit der Cyanüre der negativen Radicale 734. Ueber das Dipropargyl 955.
- Hentschel, A., u. Deane, T. J., s. u. Pat. 977. 978. 1140.
- Hepp, E., Ueber die Verbindung von Monochloraldehyd mit Benzol 1439.
- u. Goldschmiedt, G., Ueb. einen neuen Kohlenwasserstoff der Stilbenreihe 1504.
- Hermann, W. D., u. Maskelyne, St., Ueber Darstellung u. Form von Phosphorkristallen 1415.
- Herpe, s. u. Pat. 1316.
- Herveux, C., s. u. Pat. 1323.
- Hesse, O., Ueber d. Santoninsäure 1280.
- Heumann, K., Vorlesungsversuche über Verbrennung 231. Verhalten des Kupfers zu Ammoniumsulfureten 478. Ueber einige Schmelzpunktregel-mässigkeiten bei chlorirten Azoverbindungen des Benzols 1403.
- Highton, H., s. u. Pat. 976. 1427.
- Hilger, Ueber die chemischen Bestandtheile des Reptillencies 165.
- Hinde, s. u. Pat. 1564.
- Hintze, C., Krystallographische Untersuchungen über Naphtalinderivate 598.
- Hirschler u. Jaubert, s. u. Pat. 764.
- Hlasiwetz, H., u. Kachler, J., Nachschrift zu der Untersuchung über einigeneues Derivate der Sulfocarbaminsäure 607.
- Hobrecker, F., Jodmethylat des tribenzylirten Rosanillins 263.
- Höglund, O. M., u. Cleve, P. T., Ueber Yttrium- u. Erbiumverbindungen 1467.
- van t Hoff, J. H., Ueber eine neue Synthese der Propionsäure 1107.
- Hofmann, A. W., Zur Geschichte der violetten Rosanlinderivate 263. Ueber die Darstellung des Jodphosphoniums 236. Phosphine der Propyl-, Butyl- u. Amylreihe 292. Phosphinbildungen unter Mitwirkung von Reductionsprocessen 301. Weitere Beobachtungen über die Phosphinsäuren 303. Ueber das Propylendiamin 308. Ueber die violetten Farbenabkömmlinge der Methylaniline 352. Untersuchung einiger fabrikmässig gewonnener Methylviolette 366. Nekrolog auf G. Merck 1582.
- Hofmann, A. W. u. Martius, C. A., Ueber eine neue Reihe v. Diaminen 345.
- Holcroft, G., u. Lackersteen, J. E., s. u. Pat. 635.
- Hollefreund, H., s. u. Pat. 272.
- Horsford, Ueber die Reduction der Kohlensäure zu Kohlenoxyd durch Eisenphosphat 1390.
- Horsin-Déon, P., Ueber die Kalksaccharate u. Saccharocarbonate 181.
- Horsley, J., s. u. Pat. 1558.
- l'Hôte, L., Industrielle Bereitung von Ammoniumsulfat aus stickstoffhaltigen Abfällen 623.
- Houzeau, A., Bestimmung von Arsen u. Antimon 84. Volumetrische Bestimmung der Kohlensäure 568.
- Houzeau u. Renard, Reactionen des Ozons 267.
- Howard, D., Ueber die optischen Eigenschaften einiger Modificationen der Chinchonaalkaloide 1319.
- Hübner, H., Chloral u. Acetonitril 109.
- u. Bente, F., Ueber Benzylchlorid u. die gleichartige Wirkung v. Chlor u. Salpetersäure auf dasselbe 303.
- u. Branken, O., Untersuchg. über Phenole 170.
- u. Grete, E. A., Ueber Metabromtoluol 301.
- u. Hässelbarth, P., Ueber Bromtoluolabkömmlinge als Beweismittel für die Natur der Bromtoluole 410.
- u. Majert, W., Ueber Chlortoluole 790.
- u. Retschy, H., Ueber Amidobenzol u. eine einfache Darstellung des

- Metadlamidobenzols 795. Ueber eine Base aus Nitrobenzanilid 1128.
- Hübner, H. u. Roos, P. F., Ueber isomere Bromtoluidine 799.
- u. Weiss, G., Ueberführung der Benzoesäure in Metachlororthoxybenzoesäure 175.
- Hunt, B., s. u. Pat. 88.
- Huppert, H., Zur Geschichte der Uramidosäuren 1278.
- Hutton, W. R., u. Russel, J., s. u. Pat. 153.
- Hvoslef, H., Ueber Santonsäure 1471.
- Hypersiel, s. u. Pat. 43.
- I.
- Imray, J., s. u. Pat. 1426.
- Irvine, R., u. Mackintosh, J., s. u. Pat. 1427.
- Ivanow-Gajewsky, Terephtalsäure durch Oxydation von Curcumin gebildet, Rosocyanin 196.
- Ivon, P., Bereitung von krystallisiertem Quecksilberjodür 971.
- J.
- Jacobsen, Osc., Untersuch. menschlicher Galle 1026.
- Jacquemin, Erythrophensäure 970. Nachweis von Jodsäure 1135. Farbenercheinungen bei Einwirkung von Eisensalzen auf Pyrogallol 1265.
- Jannetas, E., Auffindung von Bleiglanz in Mineralien 1268.
- Janovsky, J. V., Arsenwasserstoff, Phosphorarsen 216. Analyse zweier grönländischer Mineralien 1230. 1453. Analyse eines Minerals von Orawicza 1454.
- Jarosson u. Muller, s. u. Pat. 1479.
- Jaubert, s. u. Pat. 1560.
- u. Hirschler, s. u. Pat. 764.
- Jeyes, J., s. u. Pat. 1322.
- Jobst, Jul., Ueber javanische Chinarinden 1129.
- Joffre, J., Ueber die Mineralöle von Buzière-la-Grue u. Corderre 767.
- Johnson, J. H., s. u. Pat. 206. 459. 575. 628. 629. 976. 1141. 1142. 1476.
- Jordan, S., Gewinnung von siliciumreichem Gusseisen 624.
- Joseph, J. S., s. u. Pat. 457.
- Joulié, H., Analyse von Salpeter 145. Ueber die Superphosphate 766.
- Joulin, R., Ueber Doppelzersetzen 72. 266. Dissociation des Mangan- u. Silbercarbonats 969.
- Jungfleisch, E., Vollständige Synthese activer Weinsäure 145. Darstellung zweier inact. Camphersäuren 268. Zusammensetzung synthetischer Weinsäure 570. Umwandlung der rechtsdrehenden Camphersäure durch die Wärme 680.
- u. Schützenberger, P., Einwirkung von Jod auf Toluol, Umwandl. rechtsdreh. Weinsäure beim Erhitzen mit Wasser 83.
- Jungling, s. u. Pat. 1480.
- K.
- Kachler, J., u. Hlasiwetz, H., Nachschrift zu der Untersuchung über einige neue Derivate der Sulfo-carbaminsäure 607.
- Käde, R., Ueber Dibenzyl-disulfosäure 958.
- Kallen, J., Ueber Helenin u. Alantkampher 1506.
- Kekulé, Aug., Einwirkung von Sulfo-cyanaten auf Benzoesäure 110. Neue Umwandlung des Terpentins in Cymol 437. Ueber einige Körper der Camphergruppe 929. Ueber die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Phenolparasulfosäure 943.
- u. Fleischer, A., Oxycymol aus Campher 934. Untersuchungen über einige Körper der Camphergruppe — Carvol u. Carvactol 1087.
- u. Binne, A., Ueber die Constitution der Allylverbindungen 836.
- Kempe, Bernh., u. Liechti, L. P., Ueber die Chloride des Molybdäns 991.
- Kenyon u. Swindels, s. u. Pat. 1323.

- Kessler u. Faure, s. u. Pat. 40. 765. 1816.
- Kiesow, J., u. König, J., Ueber einen Kohlenwasserstoff in den Pflanzenfetten 500.
- Kingzett, T., Einwirkung von SH_2 auf NaCl 75.
- Kitt, A., u. Young, H., s. u. Pat. 576.
- Kleberg, C. G., s. u. Pat. 772.
- Klimenko, E., Eine Notiz 1158.
- Knab, s. u. Pat. 1481.
- le Batteux u. de la Porte, s. u. Pat. 1422.
- u. Depoison, s. u. Pat. 763.
- Knösel, Th., Ueber Verarbeitung der Platinrückstände 1159.
- König, J., u. Kiesow, J., Ueber einen Kohlenwasserstoff in den Pflanzenfetten 500.
- Königs, E., s. u. Pat. 33.
- Köthe, E., u. Michaelis, A., Ueber die Einwirkung von schwefligsaurem Natron u. von schwefliger Säure auf Jodblei 999.
- Kollarits, M., u. Merz, V., Ketone aus aromatischen Säuren u. Kohlenwasserstoffen 536.
- Konigs u. Henderson, s. u. Pat. 154.
- Kopp, E., Brasilin u. Resorcin 446.
- Krämer, G., Erwiderung 1120.
- Krell, G., Ueber die Ermittlung des Methylalkoholgehalts im käuflichen Holzgeist 1310.
- Krensler, Ueber die Zulässigkeit der Will-Varrentrapp'schen Methode der Stickstoffbestimmung für Albuminate 1407.
- Kuhlberg, A., Correspondenzen aus St. Petersburg 1207. 1459.
- u. Beilstein, F., Ueber Trinitronaphtaline 647.
- Kupffer, A., u. Beilstein, F., Ueber Cymole, Wermuthöl u. Cuminsäure 1181.
- Kurbatow, A., Darstellung v. α -Sulfo-*propionsäure* 563. Untersuchung des Kalmusöls 1210.
- Kurbatow, P., Einwirkung von Jodäthyl auf schwefligsaures Silber 197.

L.

- Labarre, s. u. Pat. 762.
- Lackersteen, J. F., u. Christopher, J. S., s. u. Pat. 1554.
- u. Holcroft, G., s. u. Pat. 685.
- Lacroix, s. u. Pat. 763.
- Ladenburg, A., Die Pentachlorbenzole 82. Versuche zur Synthese von Tyrosin 129. Ueber aromatische Verbindungen, welche Silicium enthalten, 379. Ueber die Silicoessigsäure u. ihren Aether 1029.
- u. Demole, E., Ueber das Aethylenchlorhydrat 1023.
- Lafond-Caillet, s. u. Pat. 1561.
- Lafontaine, C. D., u. Laporte, E., s. u. Pat. 204.
- Lagermark, Ueber isomere Jod-Brom-Aethylene 1211.
- Lagrange, P., Reinigung von Zuckerflüssigkeiten mit basisch phosphorsaur. Ammoniak u. Baryhydrat 1477.
- Lake, W. B., s. u. Pat. 78. 272. 457. 459. 575. 577. 684. 686. 773. 1324. 1426.
- de Lalande u. Schützenberger, s. u. Pat. 40.
- Lamy fils, F., s. u. Pat. 685.
- Landes, s. u. Pat. 1478.
- Landolph, Fr., Ueber Derivate des Cymols 936.
- Landolt, H., Ueber Gesetzmässigkeiten bezüglich des molekularen Drehungsvermögens der Weinsäure und ihrer Salze 1073. Entgegnung auf die Bemerkungen des Hrn. Oudemans jun. über d. molekulare Drehungsvermögen der Weinsäure u. ihrer Salze 1282.
- Lane u. Porter, s. u. Pat. 1269.
- Lange, O., Ueberführung d. Glycerins in Aceton 98. Ueber eine neue Verbindung von der Zusammensetzung der Cyanwasserstoffsäure 99.
- Laporte, E., u. Lafontaine, C. D., s. u. Pat. 204.

- Larkin, Leighton u. White, s. u. Pat. 43. 629.
- Larmanjat, s. u. Pat. 1272.
- Latschinoff, P., u. Engelhardt, A., Derivate des Diphenyls 198.
- Lauth, Ch., Färben von Wolle mit Anilingrün 570. Färben von Garnen mit Anilinschwarz 624. Untersuchung über industriell bereitetes Dimethylanilin 677.
- u. Baubigny, Gewinnung von Anilingrün ohne Jod 825.
- de Laval, C. G., Ueber Wolfram und dessen Chlorverbindungen 1464.
- Lawson, J. W., s. u. Pat. 77.
- Lebaigne, s. u. Pat. 759.
- Lebée, s. u. Pat. 761.
- Leclerk, A., u. Forquignon, Apparat zur Erhitzung mittelst Leuchtgas 69.
- Lecoq de Boisbaudran, Studien über Metallspectra 1313. 1418.
- Lee, J. C., s. u. Pat. 151.
- Lee u. Stearn, Ueber die Wirkung von Druck auf die Spectra von Gasen 978.
- Lefranc, Spaltungsproducte der Atracetylsäure 198.
- Leighton, Larkin u. White, s. u. Pat. 43. 629.
- Leist, A., u. Engler, C., Ueber das Aceto-Cinnamon u. einige andere bei der trocknen Destillation von simmtsaurem mit essigsaurem Kalk entstehende Produkte 254. Eine neue Methode zur Darstellung v. Ketonen 257.
- Lepst afné, s. u. Pat. 1272.
- Leppert, W., u. Nencki, M., Ueber die Einwirkung v. Essigsäureanhydrid auf Rhodanammonium 902.
- Lestage, s. u. Pat. 763.
- Letchford, B. M., u. Nation, W. B., s. u. Pat. 273.
- Lewis u. Pratt, s. u. Pat. 1422.
- Ley, N., Ueber activen und inactiven Amylalkohol 1254. Zur Frage über die optischen Eigenschaften einiger Verbindungen der Pentanreihe 1362.
- Liautaud, s. u. Pat. 1563.
- Liebermann, C., Ueber die Abkömmlinge des Cörolignons 391. Zur Zersetzung d. Rosanilins mit Wasser 951.
- u. Dittler, Aug., Ueber die isomeren α - u. β -Derivate des Naphtalins 945.
- Liechti, L. P., u. Kempe, Bernh., Ueber die Chloride d. Molybdäns 991.
- Liegey, s. u. Pat. 1478.
- Light jun., J., u. Gerhard, F. W., s. u. Pat. 205.
- Limpricht, Ueber d. Phenanthren 532. Ueber eine Verbindung $C_{14}H_8S_2$ 534. Ueber das Chlorür der Benzylsulfonsäure 534. Ueber Sulfoorthotolidinsäure 1008.
- Linnemann, E., Beiträge zur Feststellung der Lagerungsformel d. Allylverbindungen u. der Acrylsäure 1520.
- Lionnet, Vater u. Sohn, s. u. Pat. 42.
- Ljubavin, N., Ueber das Valeritrin 565. Einwirkung von Ammoniak auf Valeraldehyd 1460.
- Lloyd, N., s. u. Pat. 684.
- Lobanoff, Die Jodderivate des Phenols 1251.
- Lockyer, J. N., Ueber Spectra zusammengesetzter Körper 822. Ueber die in der Sonne existirenden Elemente 1554.
- u. Roberts, Ueber Spectra von Metalllegirungen 1426.
- Lockyer, W. J., s. u. Pat. 151.
- Loiseau, Ueber die Bestimmung des Traubenzuckers mit Fehling'scher Lösung 970.
- Lorin, Methylamin im käuflichen Holzgeist 34. Oxalin des Glycerins 1184.
- Losanitch, S. M., Ueber die Einwirkung der Benzoesäure auf das Phenylsepföl 176.
- Lossen, Ueber amidoartige Derivate des Hydroxylamins 1392.
- Louguinin, B., Bei Bildung von K- u. Na-Acetat u. Trichloracetat frei werdende Wärmemengen 563. Bei der Zersetzung der Chloranhydride fetter Säuren auftretende Wärme 1461.

- Lowe, T., s. u. Pat. 459.
 de Luca, S., Analyse von Stalagmiten von Pouzsoles 197.
 Lucas, E. F. R., s. u. Pat. 152.
 Luck, E., Methode der Anthracenbestimmung 1847.
 Ludwig, E., Ueber die Constitution des Atakamits 558. Correspondenzen aus Wien 549. 674.
 Lutschannig, A., u. Bicketts, J., s. u. Pat. 1554.
 Lyons, s. u. Pat. 1562.
 Lysons, J. G., u. Forbes, H. V., s. u. Pat. 1427.
 Lyttle, W. A., s. u. Pat. 773.
- M.**
- Mac Farlane, s. u. Pat. 1476.
 Macintosh u. Bogget, s. u. Pat. 41.
 Macivor, R. W. E., Phosphorantimon 1862.
 Mackintire, s. u. Pat. 762.
 Mackintosh, J. u. Irvine, R., s. u. Pat. 1427.
 Maikopar, Einwirkung einer alkoholischen Aetalkalilösung u. von Phenol auf Dinitrochlorbenzol 564.
 Majert, W., u. Hübner, H., Ueber Chlortoluole 790.
 Mallet, s. u. Pat. 1318.
 Manin, s. u. Pat. 760.
 Margubritte, s. u. Pat. 43. 153. 1271. 1317.
 Maring u. Mertz, s. u. Pat. 1272.
 Marx, s. u. Pat. 1273.
 Markownikoff, W., Mittheilungen aus dem chem. Universitätslaborator. zu Odessa 1175. Oxydationsproducte des Dichlorhydrins 1210. Die dritte isomere Pyroweinsäure 1440.
 Martin, s. u. Pat. 1480.
 Martin u. Delamotte, s. u. Pat. 1317.
 Martius, C. A., u. Hofmann, A. W., Ueber eine neue Reihe von Diaminen 345.
 Maskelyne, St., u. Flight, Ueber die Farbe der Diamanten 1413. Destillationsmethode zur Bestimmung der Kieselsäure 1414. Caledonit von Leadhills 1472.
 Maskelyne, St. u. Hermann, W. D., Darstellung u. Form von Phosphorkristallen 1415.
 Mathé u. Monnhains Sohn, s. u. Pat. 1478.
 Mathias, C., u. Michaelis, A., Ueber Schwefeloxytetrachlorid 1452.
 Matteen, E., s. u. Pat. 152.
 Maumené, Zucker-Chlorkalium 267.
 Maussier, s. u. Pat. 1563.
 Mayer, Adolf, Ueber die Aufnahme von Ammoniak durch oberirdische Pflanzentheile 1406. Ueber statistische Behandlung der Felddüngungsergebnisse 1411.
 Mayer, A., Flight, W., Michaelis u. Oppenheim, Die Chemie auf der 46. Versammlung deutsch. Naturforsch. u. Aerzte zu Wiesbaden 1387.
 Mayer u. Wright, Reactionen von Morphinderivaten 828.
 Mazzara u. Paternò, Monochloracetal 1202.
 Meilly, F., Aconsäure 242.
 Meister, Correspondenzen aus Zürich 444. 963.
 Meldrum, E., s. u. Pat. 457.
 Melsens, Bildung von Chlorsulfuryl, Absorption von Chlor durch Holzkohle 69. Verflüssigung von Gasen 1267.
 Mendelejew, Ueber die Atomgewichte des Cers, Didyms u. Lanthans 558.
 Mène, C., Ueber Bestimmung des Phosphors in natürlich. Phosphaten mittelst citronensaur. Ammoniums 1262.
 Menschutkin, N., Parabansäure 196.
 Mertens, K. H., Zuckerbestimmung 440.
 Mertz u. Maring, s. u. Pat. 1272.
 Merz, V., u. Grucarevic, S., Zur Synthese der Ketone 60. 966. Ketone aus aromatisch. Kohlenwasserstoffen u. Säurechloriden 1233. Spaltung einiger Ketone durch Natronkalk 1246.

- Mers, V., u. Kollariss, M., Ketone aus aromatisch. Säuren und Kohlenwasserstoffen 586.
- u. Weith, W., Diphenylamin und einige Derivate 1511. Triphenylamin 1514. Verhalten des Natriumäthylats beim Erhitzen 1517. Einige Vorlesungsversuche 1518.
- Meunier, s. u. Pat. 89.
- Meunier-Dollfus, Ch., u. Scheurer-Kestner, A., Analyse u. Verbrennungswärme v. Steinkohlensorten 1555.
- Mewburn, J. C., s. u. Pat. 152.
- Meyer, Lothar, Zur Systematik der anorganischen Chemie 101.
- Meyer, Victor, Chloralhydrat 449. Ueber die Constitution der Benzolderivate 964. Ueber die Einwirkung von Ameisensäure. Na auf Sulfobenzoesäure u. auf Benzoesäure 1146. Zur Constitution der Benzoereihe 1155. Ueber die Nitroverbindungen der Fettsäure 1492.
- und Haffter, H., Ueber Chloralbestimmung 600.
- u. Michler, W., Vorläufige Mittheilung über Diazoxybenzoesäure 746.
- u. Wurster, C., Nitroverbindungen der Fettsäure 94. 1168. Synthese des Diphenylmethans 963. Chlorjodäthylen, Chlorkohlensäureäthyläther, Rhodanäthyl 964.
- Michaelis, Flight, W., Mayer, A., u. Oppenheim, Die Chemie auf der 46. Versamml. deutsch. Naturforscher u. Aerzte 1887.
- Michaelis, A., Ueber aromatische Phosphorverbindungen 601. 816.
- u. Köthe, G., Ueber die Einwirkg. von schwefligsaurem Na u. v. schwefliger Säure auf Jodblei 999.
- u. Mathias, C., Ueber Schwefeloxytetrachlorid 1452.
- u. Schifferdecker, O., Ueber die Existenz u. Dissociation des Vierfach-Chlorschwefels 993. Ueber Schwefeloxytetrachlorid 996.
- Michler, W., u. Meyer, Victor, Vorläufige Mittheilung über Diazoxybenzoesäure 746.
- Mills, B. J. B., s. u. Pat. 685. 1141.
- Milner, E., s. u. Pat. 1553.
- Mitscherlich, A., Eine directe Bestimmung der Bestandtheile d. Kohlenstoffverbindungen durch eine Verbrennung 1000.
- Molloy, B. C., u. Fitz-Gerald, D. G., s. u. Pat. 1141.
- Monnhains Sohn u. Mathé, s. u. Pat. 1478.
- de Montebello, s. u. Pat. 763.
- Montreith, R., s. u. Pat. 271.
- Morewood, s. u. Pat. 41.
- Morgan, W., Ueber Ultramarin 24.
- Morio u. le Gloabec, s. u. Pat. 156.
- Morton, F. G., s. u. Pat. 1475.
- Moulin u. Dolé, s. u. Pat. 1133.
- Mourey, s. u. Pat. 40.
- Müller, Max, Beiträge zur Kenntniss der Monochlorschwefelsäure 227. Ueber Oxymethansulfonsäure u. Oxymethandisulfonsäure 1031. Ueber Oxypropansulfonsäure u. die Verbindungen des Acroleins mit saurem schwefligsaurem Alkalien 1441.
- Müller, W., Ueber das Athmen der Frösche 709.
- Müncke, Rob., Universalstatif 435.
- Müntz, A., Trehalose und Mannit in Schwämmen 451.
- Mulder, E., Ueber Metallderivate und die Structurformel d. Cyanamids 655. Ueber von Harnsäure abgeleitete Körper 1010. Ueber die Einwirkung v. Ammoniak auf Bromacetylharnstoff 1015. Ueber Silberharnstoff 1019. Ueber die Synthese der Harnsäure u. über Isoharnsäure 1233.
- Muller u. Elwert, s. u. Pat. 1479.
- u. Jarosson, s. u. Pat. 1479.
- Munro, A., s. u. Pat. 457.
- Muratori, C., s. u. Pat. 1426.
- Murray, A. J., s. u. Pat. 1426.
- Muschamp, s. u. Pat. 1133.

- Muschamp, I. B., u. Hengst, C. E., s. u. Pat. 1475.
- Myers, H., s. u. Pat. 976.
- Myers, L., Ueber die Dissociation des Quecksilberoxyds 11, Einwirkung v. KHS , KI , K^2CrO^4 u. $K^6Fe^3Cy^{12}$ auf andere Salze 440. Correspondenz aus Amsterdam 489.
- Mylius, C. u. E., Ueber die Zusammensetzung des Cascarillins 1051.
- Mylius, E., Ueber einige Kohlensäurederivate des Isobutyls 312. Ueber ein Oxydationsproduct des Caryophyllins 1053.
- N.**
- Nation, W. B., und Letchford, R. M., s. u. Pat. 273.
- Nauckhoff, E. G. B., Vorkommen von gediegenem Eisen 1463.
- Nencki, M., Zur Kenntniss des Sulfonharnstoffs 598.
- u. Leypert, W., Ueber die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf Rhodanarmonium 902.
- Neubauer und v. Canstein, Ueber die Saftbewegung in der Weinrebe 1411.
- Newlands u. Duncan, s. u. Pat. 763.
- Newton, A. V., s. u. Pat. 685.
- Newton, H. E., s. u. Pat. 978.
- Newton, W. E., s. u. Pat. 1553.
- Nickson, P. H. H., s. u. Pat. 37.
- Nicoll, D., s. u. Pat. 207. 1428.
- O.**
- Oeberg, P. W., Ueber den Eukrit der Rädmonsinsel 1463.
- Ogliarolo u. Paternò, Ueberführung von Orthonitrobenzoesäure in Terephthalsäure 1203.
- Oller, s. u. Pat. 41.
- Oppenheim, A., Ueber das Citronenöl 915.
- u. v. Czarnomsky, Einwirkungsproduct von Quecksilberoxyd auf Benzamid 1392.
- Flight, W., Mayer, A., und Michaelis, Die Chemie auf der 46. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Wiesbaden 1387.
- Orlowsky, Untersuchung des Terbens 1257.
- Ormerod, J., und Speirs, D., s. u. Pat. 576.
- Osterland, C., und Wagner, F., Beitrag zur Kenntniss der Vesuviasche 285.
- Otto, Rob., Ueber einen neuen Fundort von Struvit 783.
- Oudemans jun., A. C., Ueber eine neue Harzsäure, die Podocarpinsäure 1122. Ueber die Constitution der Podocarpinsäure 1125. Ueber ein neues Chininhydrat 1165. Bemerkungen über d. moleculare Drehungsvermögen der Weinsäure und ihrer Salze 1166. Erwiderung 1447.
- P.**
- Paalisow, A., Nekrolog auf C. A. T. Knop 1581.
- Pahl, C. N., Ueber pyrophosphorsaure Salze 1465.
- Palmer, T. N., s. u. Pat. 635.
- Pancardy, s. u. Pat. 761.
- Papasogli, G., Einwirkung von Aldehyden auf Naphtylamin 1202.
- Parkes, s. u. Pat. 1272.
- Pasteur, Banc und Cie., s. u. Pat. 156.
- Pasteur, L., Ueber d. Veränderungen des Biers und ein neues Verfahren der Bierfabrication 1417.
- Paternò, Synthese der Phenylpropionsäure 142.
- und Fileti, Auftreten von Anthracen bei der Darstellung des Benzylphenols; Einwirkung von Chloracetyl, Phosphorchlorid, concentrirter Schwefelsäure, Kohlensäure und Natrium auf Benzylphenol 757. Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Benzylphenol 1201.
- u. Mazzara, Monochloracetal 1202.

- Paternò u. Ogliastro, Ueberführung von Orthonitrobenzoesäure in Terephthaläure 1203.
- Patterson, R. H., s. u. Pat. 151.
- Paul und Cownley, J. A., Anthracenbestimmung 1334.
- Pauly, Ueber eine Verbind. $C_{13}H_8S_2$ 534.
- Paykull, S. R., Zirkonverbindgn. 1467.
- v. Pechmann, Ueber das Chlorür der Benzylsulfonsäure 534.
- Pelhuche, s. u. Pat. 759.
- Pellet, Champion, S., u. Grenier, Bestimmung kleiner Natriummengen mit dem Spectroscop 453.
- Pelouze und Audouin, Apparat zur Condensation von durch Gase fortgerissenen Flüssigkeiten 1260.
- Perkin, W. H., Bromalizarin 830.
- Perkins, Ueber Anthrapurpurin 149.
- Perkins, J. W., s. u. Pat. 78.
- Personne, Ueber die Sulfosäuren des Pyrogallols 1419. Ueber die Conservirung thierischer Stoffe durch Chloral ebend.
- Petersen, Th., Zur Constitution der Benzolkörper 368. Betrachtungen über die Chinonkörper 490. Ueber den chemischen Ort von Benzolderivaten 1399.
- und Böttger, R., Ueber einige Stickstoffverbindungen des Anthrachinons 20.
- Petersson, O., Beiträge zur Kenntniss der selensauren Alannarten und über die quantitative Bestimmung der Selensäure 1466.
- Petit, A., Zucker und Säurebestimmungen in Reben- und Pflirsichbaumblättern 1313.
- Petrieff, W., Ueber die Aethylcrotonsäure 1098.
- Petrieu, Ueber Azoderivate aus flüssigem und festem Nitrotoluol, sowie über Oxydationsprodukte aus Azobenzol 556.
- Pfaundler, L., Bemerkungen zu der Abhandlung v. J. Thomsen: Ueber den Einfluss der Temperatur auf die chem. Wärmetönung 1537.
- Philippi, O., u. Tollens, B., Ueber die aus Propionsäure zu erhaltende α -Brompropionsäure 515.
- Phipson, T. L., Anthracenamin 267
Phenocyanin 823.
- Piccard, J., Ueber das Chrysin und s. Haloödderivate 884. Ueber einige Bestandtheile d. Pappelknospen 890. 1160.
- Pichard, P., Manganbestimmung 34.
- Piedallu, s. u. Pat. 1316.
- Pierre, Js., und Puchot, E., Drehungsvermögen einer Reihe von Derivaten des Amylalkohols 766.
- Pike, W. A., Zur Kenntniss d. Sulfoharnstoffs 755. Ueber einige Homologe der Oxalursäure 1104.
- u. Biedermann, E., Ueber Kresotinsäure 323.
- Pisani, E., Analyse des Jeffersonits und des Arits 145. Analyse des Dewalquits 1261.
- Pluggari, Verfahren zur Bestimmung sehr kleiner Stickstoffmengen in der Ackererde 1264.
- Plascuda und Zincke, Th., Zur Kenntniss des Benzyltoluols 906.
- Platt, B., s. u. Pat. 459.
- Poch, J. R. P., s. u. Pat. 78.
- Poirier, s. u. Pat. 1273.
- Pongowski, s. u. Pat. 1140.
- Popoff, A., Oxydation von Dibenzyl- und Propylphenylketon; Verhalten von käuflichem Amylalkohol beim Fractioniren 560. Synthese und Oxydationsprodukte des Dipseudopropyl- und Phenylpseudopropylketons 1255.
- de la Porte, le Batteux, Depoison und Knab, s. u. Pat. 1422.
- Porter, F. und B., s. u. Pat. 1322.
- Porter und Lane, s. u. Pat. 1269.
- Possoz, s. u. Pat. 1430.
- Possoz, L., Zuckerbestimmung 34.
- Post, Jul., Vorläufige Mittheilgn. über Orthonitrophenolsulfosäuren, Amidophenolsulfosäuren und ein neues Nitrophenol 395.

- Poussier, s. u. Pat. 1188.
 Powers, E., s. u. Pat. 78.
 Prache, s. u. Pat. 1420.
 Prada, N., s. u. Pat. 207.
 Pratesi, E., Amidotoluolsulfosäure, Amidobenzolsulfosäure, Amidochlorbenzolsulfosäure 756.
 Pratt und Lewis, s. u. Pat. 1422.
 Preobraschensky, Ueber die Bedeutung der latenten Wärme zur Lösung chemisch. Fragen 1259.
 Preschen, M., Azelainsäure aus Schellack 675.
 Priwosnik, E., Bildung von Schwefelmetallen durch Sulfurets des Ammoniums und der Alkalien 1291.
 Provost, Bang und Blanchard, s. u. Pat. 153. 1420.
 Prud'homme, Bedingungen der Entstehung v. Rosolsäure aus Phenol 569.
 Prunier, Einwirkung v. nasc. Wasserstoff auf Brompropylen 69. Zersetzungsprodukte des Petroleums 72. Kohlenwasserstoff durch directe Vereinigung von Aethylen und Acetylen 825.
 Puchot, E., und Pierre, Js., Drehungsvermögen einer Reihe von Derivaten des Amylalkohols 766.
 v. Purgold, Th., Ueber die Einwirkung von Chloräthyl auf wasserfreie Schwefelsäure 502.
 Purper, Einwirkung von Benzoësäure auf Ammoniumsuccinat 112.
 Pye-Smith, A., und Ribbans, C., s. u. Pat. 206.
- Q.**
- Quesneville u. Tommasi, Einwirkung von Zink auf Chloracetyl 199.
 Quinquaud, Bestimmung des Hämoglobingehaltes im Blute 825.
- R.**
- Rabuteau, Einfluss des Kaffee- und Theegenusses auf die Harnstoffausscheidung 1265.
 Radenowitsch, Ueber die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei langsamer Oxydation d. Terpentins 1208.
 Radominski, Ueber ein neues Mineral von Kararfvet 1557.
 Radziszewski, Br., Ueber eine neue Bildungsweise des Stilbens 390. Ueber die chemische Natur des Desoxybenzols u. verwandter Körper 489. Ueber die Einwirkung des Broms auf siedendes Aethylbenzol 492. Ueber die relative Stellung der Seitenketten in Zincke's Kohlenwasserstoff 810. Einige Bemerkungen über die Structur aromatischer Körper 813.
 Rae, M., s. u. Pat. 1475.
 Rammelsberg, C., Ueber das Atomgewicht der Cermetalle u. die Salze des Ceroxydxyduls 84. Ueber selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas aus Jodphosphonium 88. Ueber die chemische Natur des Stauroliths 127. Ueber den Graphit 187. Ueber das Verhalten des Ozons zum Wasser 603. Ueber die chem. Zusammensetzung des Vesuvians 733. Nekrolog auf G. Rose 1573.
 Ransome, F., s. u. Pat. 272.
 Raoult, Verflüssigung von Ammoniumnitrat in trockenem Ammoniakgas 680. Löslichkeit des Ammoniakgases in Wasser u. verschiedenen Salzlösungen 1416.
 Rasenack, P., Ueber einen aus den höchst siedenden Antheilen des Steinkohlentheers erhaltenen Kohlenwasserstoff 1401.
 Rave, s. u. Pat. 762.
 Rawson, Ch., u. Sillar, R. G. u. W. C., s. u. Pat. 38.
 Reboul, Isomere von der Formel $C_2H_2Cl_2$ 681.
 Rémond u. Dutreix, s. u. Pat. 157.
 Renard u. Houseau, Reactionen des Ozons 267.
 Renault, B., Verbindungen von Phosphor mit Zink u. Cadmium 145.
 Retschy, H., u. Hübner, H., Ueber Amidobenzol u. eine einfache Dar-

- stellung des Metadiamidobenzols 795. Ueber eine Base aus Nitrobenzanilid 1128.
- Reynolds, O., Ueber die Condensation einer Mischung von Luft u. Dampf auf kalten Flächen 972.
- Riban, Einwirkung von Schwefelsäure auf Terpentinöl 199. Ueber das Tereben 1264. Einwirkung v. Wasser b. verschiedenen Temperaturen auf die isomer. Chlorhydrate $C_{10}H_{16} \cdot HCl$ 1265. Ueber das Tereben u. Umwandlung des Terpentinöls in Tereben u. Cymol 1557.
- Ribbans, C., u. Pye-Smith, A., s. u. Pat. 206.
- Rieh, S. W., s. u. Pat. 37. 772.
- Richard u. Dupont, s. u. Pat. 1480.
- v. Richter, V., Ueber die Einwirkung von Ameisensäure. Natrium auf Benzoesäure 876. Ueber die isomeren Reihen der Benzolderivate 879. Ueber Gewinnung des Cymols aus Tereben 1258. Versuche zur Darstellung des dritten Nitrophenols ebend. Ueber die Reactionen mit Ameisensäurem Natrium 1348. Die Chemie auf der vierten russ. Naturforscherversamml. in Kasan 1249.
- Ricketts, J., u. Lutschannig, A., s. u. Pat. 1554.
- Riddel, W., s. u. Pat. 1428.
- Riesler u. Schützenberger, Volumetrische Kupferbestimm. 71. Sauerstoffbestimm. mittelst Natriumhydro-sulfit 198. 678. Sauerstoffgehalt des Bluts 198.
- Riffard, E., Verfahren der Zuckerbestimmung 1417.
- Rinne, A., Ueber eine Verbindung von Allylcyanid mit Aethylalkohol 389. — u. Kekule, Aug., Ueber die Constitution d. Allylverbindungen 386.
- Roberts u. Lockyer, N., Spectra von Metalllegirungen 1426.
- Roberts, W. C., Ueber die Normalmünzplatten der engl. Münze 1548.
- Robertson, R. A., s. u. Pat. 153.
- Robey, J., s. u. Pat. 1143.
- Robinson u. Hargreaves, s. u. Pat. 761.
- Roche, s. u. Pat. 1188.
- u. Bajault, F., Stahlbereitung 69. S. u. Pat. 1371.
- Roderburg, Fr., Ueber Oxy-cymol u. Thiocymol 669.
- Römer, H., Ueber einige Derivate des normalen Propylalkohols 784. 1101.
- Rocq, P. F., u. Häbner, H., Ueber isomere Bromtoluidine 799.
- Ross, Ueber den Jeypoorit 978.
- Rouf, Carbondres u. Sohn, s. u. Pat. 155.
- Rouffé, s. u. Pat. 765.
- Rousseau Sohn u. Cochard, s. u. Pat. 738.
- Roussel, V., Titan- u. Vanadiumgehalt von Basalten 1417.
- Roux, E., Einfluss des Thee- u. Kaffeegenusses auf die Harnstoffausscheidung 1262.
- Ruck, s. u. Pat. 760.
- Rüdorff, Fr., Ueber die Löslichkeit von Salzgemischen 482. 648.
- Russel, Einwirkung von Wasserstoff auf Silbernitrat 1423.
- Russel, J., u. Hutton, W. R., s. u. Pat. 153.
- Rust, J., s. u. Pat. 38.
- de Rutenberg, s. u. Pat. 1318.
- S.
- Sacc, Analyse des *Agaricus foetens* 266.
- Salkowski, E., Ueber die Taurocarbaminsäure 744. Synthese der Taurocarbaminsäure 1191. Berichtigung 1312.
- Salkowski, H., Directe Bildung aromat. Amidoderivate 139. Ueber Isokreatin 535. Bemerkungen zu d. Aufsatz des Hrn. Th. Petersen: „Zur Constitution der Benzolkörper“ 608.
- Sanial u. Beroujon, s. u. Pat. 1270.
- de Santos e Silva, J., Ueber die Bromcamphocarbonsäure 1092.

- Sauvage, s. u. Pat. 1478.
- Saytzeff, Bernstein säurealdehyd 1256.
- u. Grabowsky, Schwefelverbindungen der isomeren Butylalkohole 1256.
- u. Wagner, E., Eine neue Synthese der Alkohole 1542.
- Scala, L., s. u. Pat. 1498. 1560.
- Schaal, Eug., Alizarin als Indicator beim Titiren 1180.
- Schad, L., Darstellung von Metatoluidin aus käuflichem Anilin 1861.
- Schaer, Ed., Zur Lehre vom Activwerden des Sauerstoffs bei langsamen Oxydationen 406.
- Schafarik, Strukturformeln Cl- u. Flhaltiger Silicate 1888.
- Schalfejeff, Untersuchung d. Rautenöls 1252.
- Schapfer u. Budenberg, s. u. Pat. 164.
- Scheffer, G., Zur Kenntniss der Ultramarinverbindungen 1450.
- Scheibler, Ueber das Vorkommen der Arabinsäure in den Zuckerrüben u. über den Arabinzucker 612.
- Schenk, R., Ein neues Eisenphosphid 771. Eine neue Phosphornickelverbindung Ni, P, 1551.
- Scharbatschew, A., Beziehungen zwischen Löslichkeit d. Salze u. ihrem Krystallwasser 1459.
- Scheurer-Kestner, A., u. Meunier-Dollfus, Ch., Analyse u. Verbrennungswärme v. Steinkohlensorten 1555.
- Schiff, H., Geschwefelte Gerbsäure aus Phloroglucin 26. Reactionen der Aldehyde auf natürliches Coniin; Condensationsprodukte des Glyoxals 143. Triphloretid, Phloroglucin 759. Einwirkung v. Phosphoroxychlorid auf Trichlorhydrochinonsulfosäure 759. Acetyl- u. Benzoylderivate d. Glyoxal-Condensationsproduktes 1203. Trinitrophenylacetat 1204. Correspondenzen aus Florenz 141. 756. 1201.
- Schifferdecker, O., u. Michaelis, A., Ueber die Existenz u. Dissociation des Vierfach-Chlorschwefels 998. Ueber Schwefeloxytetrachlorid 996.
- Schlösing, Th., Ueber die Reduction von Nitraten in der Ackererde 1261.
- Schmidt, Ernst, Ueber Nitroanthracen u. dessen Derivate 494.
- u. Fieberg, E., Ueber das Propylphenylketon 498.
- Schoene, Em., Ueber die Dioxyde des Bariums, Strontiums u. Calciums 1172. Ueber das Verhalten von Ozon u. Wasser zu einander 1224.
- Schorlemmer, C., Oenanthylsäure 58. Steinöl-Heptan 74. Ueber d. chem. Constitution des Chlorkalks 1509.
- u. Dale, Ueber Aurin 203.
- u. Grimshaw, H., Ueber die Oenanthylsäure u. den normalen Heptylalkohol 596.
- Schreder, J., Ueber die Oxydationsprodukte des Colophoniums 418.
- Schrötter, Aufarbeitung der Tellurschliche 552.
- Schützenberger, E., Verbindungen von Brom mit gesättigten Substanzen 71. Ueber die Absorption von Sauerstoff durch Hefe 1477.
- u. Jungfleisch, E., Einwirkung von Jod auf Toluol, Umwandlung rechtsdrehender Weinsäure durch Wasser 83.
- u. de Lalande, s. u. Pat. 40.
- u. Riesler, Volumetrische Kupferbestimmung 71. Sauerstoffbestimm. mittelst Natriumhydrosulfid 198. 678. Sauerstoffgehalt des Blutes 198.
- Schultz, G., Ueber Diphenylbenzol 415.
- Schulze, E., Ueber die Zusammensetzung des Wollfetts 251.
- Schunk, Ueber Methyl- u. Aethylalizarin 572.
- Scott, s. u. Pat. 272.
- Sell, Eug., Zur Kenntniss der Senföle 322. Nekrolog auf Grace Calvert 1587. Nekrol. auf B. F. Duppa 1588.
- Sellers, J. C., s. u. Pat. 576.
- Sellers, s. u. Pat. 43. 1563.
- Selmi, F., Toxicologisch-chemische Beobachtungen 141.

- Selwyn, J. H., s. u. Pat. 1427.
- Sesemann, L., Quadrimethylirtes Anilin 446. Ueber die benzylirte u. dibenzylirte Essigsäure 1085.
- Sestini u. Cannissaro, Santonsäure u. Bromsantonin 1201.
- Setschenow, Absorption der Kohlensäure durch Salzlösungen 1461.
- Sheehan, s. u. Pat. 1422.
- Siemens, Revolvirender Regenerationsofen 626.
- Siemens, R., Ueber die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Essigschwefelsäure 659.
- Sillar, W. C., u. Rawson, Ch., s. u. Pat. 88.
- Silva, R. D., Chlorsubstitutionsprodukte des Diisopropyls, Bibromderivat desselben 86. Produkt der Einwirkung von Silberacetat auf Bibromdiisopropyl, Isomeres des Pinakolins 72. Einwirkung von Silberacetat auf das gechlorte Diisopropyl 147.
- u. Friedel, Derivate des Pinakons 35. Pinacolinalkohol u. Derivate 70. 145. 146. Darstellung grösserer Mengen von Pinakon 267. Methylalkohol durch Destillation von Calciumformiat 624. Pivalinsäure, Salze, Constitution 826. Ueberführung v. Aceton in Glycerin 969.
- Sinclair, s. u. Pat. 1561.
- Sintenis, Fr., u. Zincke, Th., Ueber das Griess'sche Phenylendiamin u. über Bibrombenzol 123.
- Skey, W., Untersuchung des Karakins 627.
- Slater, A., s. u. Pat. 1142.
- Smee, A. H., Ammoniak u. organische Stoffe in der Atmosphäre 203.
- Smith, C. W., s. u. Pat. 1476.
- Smith, G. H., s. u. Pat. 77. 457. 1273.
- Smith, H. A., Zur Theorie d. Schwefelsäurebildung 76.
- Smith, H. J., s. u. Pat. 975.
- Smith, Lawrence, Gasbrenner 1474.
- Smith, P. J., s. u. Pat. 152.
- Smith, S. B., u. Willans, J. W., s. u. Pat. 1552.
- Smith, W., Verminderung der elektrischen Leitungsfähigkeit des Selens durch Licht 204.
- Smyth, G. A., Ueber die Sulfosäuren der Methylaniline 844.
- Snelus, G. J., s. u. Pat. 456.
- Société anonyme de l'Aluminium, s. u. Pat. 1479.
- Société métall. pour l'exploit. des procédés Ponsard, s. u. Pat. 153. 1817. 1421.
- Solvay, E., s. u. Pat. 1323. 1480.
- Sonstadt, E., s. u. Pat. 628.
- de Sourdeval, L., s. u. Pat. 1421.
- Speirs, D., u. Ormerod, J., s. u. Pat. 576.
- Spiller, J., Neue Quellen des Methyl- u. Aethylanilins 572.
- Sprengel, Vorrichtung f. Luftbad 271.
- Spring, W., Beiträge zur Kenntniss der Polythionsäuren 1108.
- Städcl, W., Bildung u. Zersetzung der Ketone 178. Zersetzung der Ketone beim Erhitzen 189. Reduction des Benzophenons 1401. Ueber gechlorte Aethane 1403.
- Stamm, Bestimmung von Anilinfarben mitt. hydroschweflign. Natriums 1134.
- Stearn u. Lee, Ueber die Wirkung von Druck auf die Spectra von Gasen 973.
- Stenhouse, Amidoderivate d. Orcins 75. Zur Kenntniss der Orcinabkömmlinge 574.
- Stephens, s. u. Pat. 154. 977.
- Stingl, J., Ueber den Graphit 391.
- u. Bauer, A., Die Wiener Weltausstellung von 1873 838.
- Stock, s. u. Pat. 1317.
- Stork u. Cie., s. u. Pat. 1564.
- Strakosch, Jul., Einige neue Glieder der Stibengruppe 328. Ueber Nitro- u. Amidobenzylamide 1056.
- Surbayroles, s. u. Pat. 1139.
- Swindels u. Kenyon, s. u. Pat. 1323.
- Symons, R., u. Zincke, Th., Ueber Diphenyllessigsäure und Benzilsäure 1188.

T.

- Tanner, s. u. Pat. 155.
- Tappetner, H., Vorläufige Mittheilung über die Cholsäure 1285.
- Tavernier, s. u. Pat. 154.
- Tawildardw, N., Bromsubstitutionsproducte d. Aethans u. Aethens 1459.
- Teillier, s. u. Pat. 1562.
- Tessié du Motay, s. u. Pat. 760. 765. 1564.
- Theegarten, A., Zur Geschichte der Chlorderivate des Acetons 897. Oxydation d. Chlorbromhydrins m. Chromsäure 1212. Ueber Chlorbromaceton 1275.
- Thenard, P. u. Arn., Verbindung v. Kohlensäure u. Methan 266.
- Thomas, F. S., s. u. Pat. 158.
- Thomson, J., Basicität u. Constitution der Ueberjodsäure 2. Calorimetrische Untersuchungen über Oxydations- u. Reductionsmittel 233. 1484. Ueber die gemeinschaftliche Affinitätsconstante 239. Eine Prioritätsfrage bezüglich einiger Grundsätze der Thermochemie 423. Ueber die Affinität des Sauerstoffs zum Chlor, Brom u. Jod 429. Thermochemische Bestimmung der Affinität des Sauerstoffs zum Schwefel, Selen u. Tellur 528. Wärmeentwicklung beim Mischen v. Salpetersäure u. Wasser 697. Untersuchung über die Wärmetönung beim Auflösen verschiedener fester, flüssiger u. luftförmiger Körper in Wasser 710. Herrh Berthelot's Untersuchung über die Chlorwasserstoffsäure 717. Ueber den Einfluss der Temperatur auf die chemische Wärmetönung 1380. Einige Affinitätstafeln 1533.
- Thorpe, T. E., Zerlegung salpetersaurer Salze durch das Kupfer-Zink-Element 270.
- Thudichum, Ueber Bilirubin 1403.
- Tiemann, F., Zur Beurtheilung der Methoden zur Wasseranalyse 278. 918. 1084.
- Tilderley, s. u. Pat. 154.
- Timirasew, K., Zersetzung der Kohlensäure durch Pflanzen 1212.
- Tollens, B., Notiz zur Auffindung v. Schwefelverbindungen mittelst d. Löthrohrs 593. Untersuchungen über Molekulargröße der Stärke 1390.
- u. Grote, Ueber eine durch Behandlung von Zucker mit verdünnter Schwefelsäure entstehende Säure 1390.
- u. Philippi, O., Ueber die aus Propionsäure zu erhaltende α -Bibrompropionsäure 515.
- u. Wagner, Rich., Ueber d. aus β -Bibrompropionsäure zu erhaltende Monobromacrylsäure 513. Ueber Diallyl und Versuche zur Gewinnung v. Allylbenzol 588. Bibrompropionsäuren 1389.
- Tommasi, D., Chloracetylarnstoff 267. Chloracetanilid u. Chloracetoinidin 569. Chloracetyl-naphtylamin 679.
- u. David, H., Essigsäure-Pikrinsäureanhydrid 1134.
- u. Froté, Ch., Darstell. v. Naphtylamin 971.
- u. Quesneville, Einwirkung v. Zink auf Chloracetyl 199.
- Topsøe, H., u. Christiansen, C., Krystallographisch-optische Untersuchungen 1471.
- Touaillon, s. u. Pat. 765.
- Tribe, Fläschchen zur Bestimmung d. spec. Gewichts v. Flüssigkeiten 1384.
- u. Gladstone, Bereitung von Zinkäthyl mittelst des Kupfer-Zink-Elements 200. Natur des Niederschlags auf der Zinkfolie des Kupfer-Zink-Elements 270. Zersetzung von Jodamyl u. Jodmethyl durch d. Kupfer-Zink-Element 454. Präparation d. Kupfer-Zink-Elements 974. Einwirkung des Kupfer-Zink-Elements auf die Propyljodide 1135. Zersetzung von Jodallyl durch das Kupfer-Zink-Element 1550.
- Troost, L., u. Hautefeuille, P.,

Chlorbor u. Chlorsilicium 34. Maximal- u. Transformationspannung des Phosphordampfes 68. 144. Sprudeln des Gusseisens, Siliciumgehalt 265. Absorption v. Kohlenoxyd- u. Wasserstoffgas in Eisensorten 266.

Trouillet, s. u. Pat. 764.

Truchot, T. P., Ammoniakgehalt der Luft 1418.

Tschermak, Ueber die chemische Beschaffenheit der Meteoriten 674.

Tschirvinsky, Derivate des Monoxynobenzols 560.

Tupoleff, Salze der Aethylmalonsäure 1256.

Turner, J. A., u. Davies, G., s. u. Pat. 1322.

U.

Ubertin, s. u. Pat. 761.

Ungerer, s. u. Pat. 764.

Unwin, s. u. Pat. 1480.

Urech, F., Ueber Cyanderivate des Acetaldehyds und Aldehydammoniaks 1113.

V.

Vanel, S. T., s. u. Pat. 77.

Vassard, s. u. Pat. 41.

Versmann u. Fenner, s. u. Pat. 154.

Vial, s. u. Pat. 1422.

Viel, C., s. u. Pat. 1140.

Vignon, Rotationsvermögen des Mannits 1418.

Ville, s. u. Pat. 762.

Vincent, Ueber die Bildung v. Methylamin bei trockner Destillation des Holzes 1269.

Violette, Ch., Verbindung v. Zucker mit Chlorkalium 265.

Vogel, H., Lichtempfindlichkeit der Silberhaloidsalze unter alkalisch. Entwicklung 88. Ueber die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers für die sogenannten chemisch unwirksamen Farben 1302. Die *Laterna magica* als Unterrichtshilfsmittel in chemisch-physikal. Vorlesungen 1345. Ueber

die fortsetzenden Strahlen Becquerel's 1498.

Voisin, s. u. Pat. 760.

Vokins, W., und Barnatt, J., s. u. Pat. 153.

W.

Wagner, E., und Saytseff, Eine neue Synthese der Alkohole 1542.

Wagner, P., und Osterland, C., Beitrag zur Kenntniss der Vesuviasche 285.

Wagner, Rich., Acrylcolloid 1390.

— und Tollens, B., Ueber die aus β -Brompropionsäure zu erhaltende Monobromacrylsäure 513. Ueber Di-allyl und Versuche zur Gewinnung von Allylbenzol 538. Dibrompropionsäuren 1389.

Wagner, Rud., Eine Umwälzung in dem Verfahren der Sodafabrication 1161.

Walker, s. u. Pat. 764.

Wallach, O., Einwirkung von Cyankalium auf Chloral; eine neue Darstellungsweise d. Dichloressigsäure 114.

— und Böhringer, A., Ueber die Einwirkung v. Cyankalium auf Crotonchloral 1539.

Walter, Ueber die mechanische Ursache der wechselnden Valenz von Phosphor, Stickstoff u. s. w. 1402.

Wanstrat, B., Zur Kenntniss der Thioamide 332. Zur Geschichte d. Salicylsäurederivate 336.

Warner, s. u. Pat. 1563.

Warrington, R., Zersetzung des Tricalciumphosphats durch Wasser 826.

Warry, H., s. u. Pat. 685.

Weber, s. u. Pat. 763.

Weber, H. F., Ueber die spec. Wärme des Graphits, Diamanten und Kohlenstoffs in seinen Verbindungen 1333.

Webster, J., s. u. Pat. 576.

Weidel, H., Stickstofffreie und sauerstoffhaltige Verbindungen aus Alkaloiden 554.

Weiss, G., und Hübner, H., Ueber-

- führung der Benzoesäure in Metachlororthoxybenzoesäure 175.
- Weith, W., Beziehungen zwischen aromatischen Senfölen u. Cyanuren 210. Zur Synthese der aromatischen Säuren 418. Einwirkung der Säureamide auf Alkoholate; Darstellung aromat. Sulfoharstoffe und Entschwefelung derselben 966. Entschwefelung des Diphenylsulfoharstoffe durch Quecksilberoxyd 1398.
- Weith, W., und Mers, V., Diphenylamin und einige Derivate 1511. Triphenylamin 1514. Verhalten des Natriumäthylats beim Erhitzen 1517. Einige Vorlesungsversuche 1518.
- Weldon, W., s. u. Pat. 89. 1323.
- Weilkow, A., Beryllium-Platinchlorid 1288.
- Werner, J., s. u. Pat. 272.
- Woselsky, P., Ueber einige Jodsubstitutionsprodukte 176.
- West, Statistik der Atomvolumina 453.
- Whitaker, G., und Ashworth, J., s. u. Pat. 1554.
- White, s. u. Pat. 766.
- , Larkin und Leighton, s. u. Pat. 43. 629.
- Wibel, F., Pseudomorphosen von Gyps und Glas nach Stachelbeeren 183. Analyse einiger Gewässer von der Insel Kephalaria 184. Der Faserquarz von Südafrika 185.
- und Zacharias, E., Eine neue Gattung kalkfällender Pflanzen 182.
- Wildt, Versuche über Hippursäureausscheidung 1410.
- Willans, J. W., und Smith, S. B., s. u. Pat. 1552.
- Williams, E. H., Einwirkung von nasc. Wasserstoff auf Kohlenstoff 834.
- Williams, J., Krystallisierte phosphorige Säure 1474.
- Williams, W. C., Ueber Terebinsäure und Pyroterebinsäure 1094.
- Wislicenus, Ueber Aethylenmilchsäure 1396.
- Witt, O., Darstellung von α -Naphthoesäure 448.
- Witty, J., s. u. Pat. 778.
- Wolff, E., Ueber Resultate von Fütterungsversuchen 1404. Ueber Wasserkulturen und den Einfluss verschiedener Phosphorsäuremengen auf die Entwicklung der Haferpflanze 1411.
- Wolkow, A., Isocrotyläther 136.
- Woods, J. E. T., und Clark, J., s. u. Pat. 1554.
- Wreden, F., Bemerkung über d. Mesocampfersäure 566. Ueber Hexahydroisoxylol 1379. Correspondenzen aus St. Petersburg 193. 556.
- Wright, Ueber die Isomeren in der Terpengruppe 147. Ueber Codein- und Morphinabkömmlinge 268. Cymole aus verschiedenen Quellen 455. Ueber Wermuth- und Citronenöl 1320. Ueber Einwirkung von Chlorsink auf Codein 1424. Ueber salzsaures Narcein 1551.
- und Mayer, Reactionen von Morphinderivaten 828.
- Wright, R. A., s. u. Pat. 459.
- Wurster, C., Ueber die Constitution der Knallsäure 1396. Constitution der Dibrombenzole 1486. Ueber einige Abkömmlinge des flüssigen Dibrombenzols 1542.
- und Meyer, V., Ueber die Nitroverbindungen der Fettreihe 94. 1168. Synthese des Diphenylmethans 963. Chlorjodäthylen, Chlorkohlensäuremethylether, Rhodanäthyl 964.
- Wurtz, A., Dampfdichte des Phosphor-pentachlorids 450. Ueber den Aldol 676.

Y.

- Young, J., s. u. Pat. 77. 764.
- Young, H., u. Kitt, A., s. u. Pat. 576.

Z.

- Zacharias, E., u. Wibel, F., Neue Gattung kalkfällender Pflanzen 182.

- Zavaglia, S., Verdampfungsvorrichtung 148.
- Zenger, K. W., s. u. Pat. 629. 1420.
- Zincke, Th., Neue Reihe aromatischer Kohlenwasserstoffe 119. Einwirkung von Zink auf Gemenge von aromat. Haloidverbindungen mit aromat. Kohlenwasserstoffen 137.
- Zincke, Th. und Plascuda, Zur Kenntnis des Benzyltoluols 906.
- u. Sintenis, Fr., Ueber d. Griesssche Phenylendiamin u. über Dibrombenzol 123.
- u. Symons, R., Ueber Diphenyl-essigsäure und Benzilsäure 1183.
- Zinin, N., Verhalten des Benzofins beim Sieden 1207.

Sach-Register.

- A.**
- Abortstoffe, Behandlung (Pat.) *A. C. Henderson* 457.
- Absinthol *Beilstein u. Kupffer* 1188. Verhalten gegen Chlorsink u. Phosphorpentachlorid *Wright* 1320.
- Acenaphthen. Eigenschaften, Constitution, Oxydationsprodukt *A. Behr u. W. A. van Dorp* 60. Einwirkung von erhitzt. Bleioxyd *die*selb. 758.
- Acetal. Einwirkung von Benzol und Schwefelsäure a. Dichloracetal *Baeyer* 228. Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Dichloracetal *Jul. Grabowski* 1071. Darstellung von Monochloracetal *Paternò u. Mazzara* 1202.
- Acetamid. Gechlorte Acetamide *L. Bischofinck* 788. Einwirkung von Acetamid auf Natriumalkohol *W. N. Hartley* 770.
- Acetenylbenzol *Br. Radziszewsky* 494.
- Acetochlorhydrin *A. Ladenburg und E. Demole* 1024.
- Acetol. Methylchloracetol *Reboul* 681.
- Aceton. Ueber einige Derivate desselben *A. Emmerling* 22. Aceton aus Glycerin *O. Lange* 98. Dichloraceton *A. Theegarten* 897. Ueberführung d. Acetons in Glycerin *Friedel u. Silva* 969. Chlorbromaceton *A. Theegarten* 1276.
- Acetonitril. Reaction mit Chloral *H. Hübner* 109. Trimethylacetonitril *A. Butlerow* 564. Gechlorte Acetonitrile *L. Bischofinck* 781. Monochloracetonitril, Anilido-Acetonitril *C. Engler* 1008.
- Acetophenon, s. u. Methylphenylketon.
- Acetophenonin *C. Engler und H. Heine* 639. Nitroacetophenonin *die*selb. 641.
- Acetyl. Tetracetomononitrose, Darstellung, Eigenschaften *A. Colley* 197. Einwirkung von Chloracetyl auf Zink *Tommasi und Queneville* 199. Chloracetylharbstoff *Tommasi* 268. Mononitroacetonsaphtylamin *G. Andreoni u. R. Biedermann* 342. Acetylhydrocörolignon *C. Liebermann* 382. Acetylditolyamin *N. Gerber* 446. Chloracetanilid und Chloracetoluidin *Tommasi* 569. Chlor-, Brom- und Jodtrichloracetyl *H. Gal* 570. Acetylsulfoharbstoff *M. Nencki* 599. Chloracetylsulfoharbstoff *ders. ebend., M. Nencki und W. Leppert* 905. Chloracetylnaphtylamin *D. Tommasi* 679. Bromnitroacetanilid *H. Hübner und H. Retschy* 796. Acetylpersulfocyan-säure *M. Nencki u. W. Leppert* 902. Amidoacetonsaphtylamin *Aug. Dittler und C. Liebermann* 948. Einwirkung von Ammoniak auf Bromacetylharbstoff *E. Mulder* 1015. Acetylpodocarpinsäure *A. C. Oudemans jun.* 1124. Acetylderivat d. Glyoxalcondensationsproduktes *H. Schiff* 1208. Acetyldiphenylamin *W. Weith und V. Merz* 1511.
- Acetylen. Acetylenaphtalin *A. Behr*

- und *W. A. van Dorp* 753. Directe Vereinigung v. Acetylen mit Aethylen *L. Prunier* 825.
- Aconitsäure** aus Brommaleinsäure-äther und Natriumacetatäther *Franchimont* 199.
- Aconsäure**. Salze, Aether *F. Meilly* 248. Aconsäure mit Essigsäureanhydrid, einbasisch *ders.* 244. Spaltung mit Barytwasser, Structur *ders.* 245 und 247.
- Acrolein**. Sulfoacroleinschwefl. Säure *Max Müller* 1444. Acroleinsulfonsäure *ders.* 1446.
- Acryl**. Monobromacrylsäure aus β -Dibrompropionsäure *Rich. Wagner* und *B. Tollens* 513. Acrylcolloid *Wagner* 1390. Acrylsäure, Lagerungsformel, Verhalten geg. aus saur. Lösung nascirend Wasserst. *E. Linnemann* 1520, acrylsaures Natrium 1521, Verhalten der Acryls. gegen Oxydationsmittel 1528.
- Aethan**. Monobromnitroaethan, Dibromnitroaethan *V. Meyer* und *C. Wurster* 94. Vierfach Bromäthan *Bourgoin* 145. Einwirkung von Jodäthyl auf die Kaliumverbind. d. Nitroäthans *H. Gal* 767. Diphenyltribromäthan, Diphenyltrichloräthan, Diphenyldibromäthan *G. Goldschmidt* 985 ff. Gechlorte Aethans *Staedel* 1408. Bromsubstitutionsprod. des Aethans *N. Tawildarow* 1459. Verh. d. Nitroäthans gegen salpetrigsaur. *K. V. Meyer* 1494. Diphenyläthan *G. Goldschmidt* 1501.
- Aether**. Untersuchungen über d. Aetherderivate mehratomiger Alkohole und Säuren *L. Henry* 259, 739. Verbindungen von Aethern mit Säurechloriden *E. Demarçay* 822. Ueber die Bildung zusammengesetzter Aether *Effert Eghis* 1176.
- Aethyl**. Aethylsulfonsäure aus Jodäthyl u. schweflgsaur. Silber *P. Kurbatow* 197. Aethylalkohol mit Benzol u. Schwefelsäure *A. Baeyer* 224. Nitril der Aethylglycolsäure *L. Henry* 260. Aethylpropylbutylphosphin *A. W. Hofmann* 800. Methyläethylpropylbutylphosphoniumjodid *ders.* 801. Sulfobutyldioxy-carbons. Aethyl *Mglius* 813. Verbind. v. Aethylalkohol mit Allylcyanid *A. Rinne* 889. Einwirkung von Brom auf Aethylbenzol *Br. Radziszewski* 492. Phenylbromäethyl *ders.* ebend. Einwirkung des Chloräthyls auf wasserfreie Schwefelsäure *Th. v. Purgold* 502. Benzyläthoxychlorid, Nitrobenzoesäureäthyläther *H. Hüfner* und *F. Bente* 805. Berylliumäthyl *Cahours* 821. Chlorpropionsäureäthyläther aus Brenztraubensäure *C. Boettinger* 894. Rhodanäthyl *V. Meyer* und *C. Wurster* 965. Aethylbenzylalkohol *A. Emmerling* und *C. Engler* 1005. Secundär. Monochloräthylbenzol *dieselb.* ebend. Aethylphenylketon, Nitro- u. Amidoäthylphenylketone *Th. D. Barry* 1006. Oxäthylanilin *E. Demole* 1024. Aethylcrotonsäure *W. Petrieff* 1098. Aethylbromopodocarpinsäure *A. C. Oudemans jun.* 1124. Ueberführung von Diäthoxalsäure in Diäthyllessigsäure *St. Drobjasgin* 1175. Cholsäureäthyläther *F. Baumstark* 1185, *H. Tappeiner* 1285. Cholsäurebenzoyläthyläther *F. Baumstark* 1186. Diphenyllessigsäureäthyläther *R. Symons* und *Th. Zincke* 1189. Salze d. Aethylmalons. *Tupoleff* 1256. Cyanchlorhydrin des Aethylglycerins *Glinksky* 1256. Zersetzung des äthylloxalsaur. Kaliums durch Hitze *Elketoff* 1259. Aethyloxysulfobenzid, Bibrom-, Binitro-, Biamidoäthylloxysulfobenzid *J. Annaheim* 1306. Aethylnitrosäure *V. Meyer* 1493 ff.
- Aethylen**. Absorption durch Schwefelsäure *A. Buttlerow* und *B. Gorjainow* 196. Verbdg. des Aethylens mit Monochlorschwefels. *Max Müller* 228. Verhalten v. Aethylen gegen Ozon *Houseau* u. *Renard* 267. Polymeris.

- der Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe *A. Butlerow* u. *B. Gorjainow* 561. Kohlenwasserstoff durch directe Vereinig. v. Aethylen und Acetylen *L. Prunier* 825. Chlorjodäthylen *V. Meyer* u. *O. Wurster* 964. Diphenyldibromäthylen, Diphenyldichloräthylen *G. Goldschmidt* 986 ff. Aethylenchlorhydrat, Aethylenacetochlorhydrin *A. Ladenburg* und *E. Demole* 1023. Aethylenisulfos. *V. Meyer* und *C. Wurster* 1170. Isomere J-Br-Aethylene *Lagermark* 1211. Aethylenmilchsäure *Wislicenus* 1396. Teträphenyläthylen *Staedel* 1401. Br-Substitutionsprodukte des Aethylen. *N. Tawildarow* 1459. Diphenyldichloräthylen *G. Goldschmidt* 1502.
- Affinität. Ueber die gemeinschaftl. Affinitätsconstante *J. Thomsen* 289. Affinitätstafeln *ders.* 1538.
- Agaricus foetens. Analyse desselben *Sacc* 266.
- Agglomeriren von Kohlenklein (Pat.) *Cory* 1561.
- Alakreatin, Zersetzungen *E. Baumann* 1372.
- Alakreatinin und Alakreatinin-Chlorzink *E. Baumann* 1371.
- Alan-Gilau-Essenz *H. Gal* 824.
- Alantcampher *J. Kallen* 1506.
- Aldehyd. Verbindung von Benzol und Dichloraldehyd *Baeyer* 223. Cyanoderivate des Aldehyds und Aldehydammoniaks *F. Urech* 1113. Verbindung von Monochloraldehyd mit Benzol *E. Hepp* 1439.
- Aldol *A. Wurtz* 676.
- Alizarin. Bereit. aus α -Mononitroanthrachinon *R. Böttger* und *Th. Petersen* 17. Absorptionsspectrum d. Alizarins, Unterscheidung von Chinizarin *Baeyer* 511. Methyl- u. Aethylalizarin *Schunk* 573. Constitution des Al. Br. *Radziszewsky* 812. Bromalizarin *W. H. Perkin* 830. Al. als Indicator beim Titriren *Eug. Schaal* 1180.
- Alkalimetrie bei künstl. Beleuchtung *L. d'Henri* 144.
- Alkalische Bi- und Sesquicarbonato, Darstellung (Pat.) *W. Gossage* 1204.
- Alkaloide. Stickstoffentziehung *J. D. Boeke* 488. Stickstofffreie, sauerstoffhaltige Verbindungen aus Alkaloiden *H. Weidel* 554. Erdmann's Alkaloid *N. Ljubavin* 1460.
- Alkohol. Dissociation und Contraction bei α . Verdampf. mit Wasser *F. Cintolesi* 143. Instrument zur Bestimmung d. Alk. in Flüssigkeiten (Pat.) *Delaunay* 1139. Verbesserungen bei der Alkoholbereit. (Pat.) *Marguerite* 1317. Neue Synthese d. Alkohole *A. Saytzeff* und *E. Wagner* 1542.
- Allophansäurepropyläther *Cahours* 822.
- Alloxan. Alloxansilber, Reduction von Alloxan mit Jodwasserstoffsäure *E. Mulder* 1014.
- Alloxantin. Reactionen auf Alloxant. *E. Mulder* 1015.
- Alluransäure *E. Mulder* 1011.
- Allyl. Verhalten von Allylalkohol gegen Kohlenwasserstoffe *A. Baeyer* 224. Allylbenzol aus Zimmtalkohol *Fittig* u. *Krügner* 214. Constitution der Allylverbindungen (Allylalkohol, Allyljodid, Allyloxyd) *Aug. Kekulé* und *A. Rinne* 386. Verbindung von Allyloxyd mit Aethylalkohol *A. Rinne* 389. Diallyl und Diallyltetrabromür *Rich. Wagner* und *B. Tollens* 589. Allylbenzol *ebendies.* 588, *C. Chojnacki* 825. Lagerungsformel der Allylverbindungen. *E. Linemann* 1520. Zersetzung des Jodallyls durch das Kupfer-Zink-Element *Gladstone* und *Tribe* 1550.
- Aluminium. Darstellung (Pat.) *Garnieri* 151. Verhalten von Alum. gegen Zinkchlorid und Magnesiumchlorid; Zersetzung von $AlNaCl_4$ d. Wasser *Flavitsky* 195. Aluminiumpropyl *A. Cahours* 568. Vergold. von Alum.

- (Pat.) *Clermont* 765. Aluminium-butyl *A. Cahours* 1556.
- Amarin** *Borodin* 1258.
- Amblygonit**. Krystallform *Descloiseaux* 197. Zusammensetzung *Pisani* ebeud.
- Ambrosius**, heiliger, Färbung seines Gewandes *G. Bisio* 142.
- Ameisensäure**. Aethylcyanofermiat *L. Henry* 261. Synthese v. Ameisensäure aus Kohlensäure und Wasserstoff *B. Brodie* 573. Verbrennungswärme der Ameisensäure. *Berthelot* 823. Einwirkung von Ameisensäure. Natrium auf Benzoes. *V. v. Richter* 876. 1348. Einwirkung von Ameisensäure. Natrium auf Sulfobenzoes. und Benzoes. *V. Meyer* 1146.
- Amide**. Einwirk. auf Phenole *J. Guareschi* 758.
- Amido-Verbindungen**, s. die ursprünglich. Verbindungen.
- Amidoderivate**. Directe Bildung aromatischer Amidoderiv: *H. Salkowski* 139.
- Amidosäuren**. Aromatisch. Amidosäur. mit Alkoholradicalen *Pet. Griess* 585.
- Ammelid** *E. Baumann* 1374.
- Ammoniak**. Einwirk. von trocken. Ammon. auf Ammoniumnitrat *Divers* 75. 1424, *Raoult* 680. Ammoniumsulfat aus Harn (Pat.) *Stephens* 154. Bereitung von phosphorsaur. Ammoniak-Magnesia (Pat.) *Carbonères Sohn* und *Rouff* 154. Ammon. in der Atmosphäre *A. H. Smes* 203, *T. P. Truchot* 1418. Zersetzung des salpetersaur. Ammon. durch d. Kupfer-Zink-Element *E. Thorpe* 270. Industr. Bereitung von Ammon. aus stickstoffhalt. Abfäll. *f. Hots* 623. Auflösungswärme des Ammon. *Berthelot* 625. Einwirk. von Ammon. u. seiner Abkömml. auf die Ketone bei Gegenwart wasserentziehend. Substanzen *C. Engler* und *H. Heins* 638. Verhalten. des Kupfers zu Ammoniumsulfureten *K. Heumann* 748. Ammoniakgewinn. (Pat.) *Biot* 760. 764. Tetrapropylammoniumjodid, Tetrapropylammoniumoxydhydrat *H. Römer* 786. Direct. Synthese des Ammoniaks *W. F. Donkin* 973. Behandlung ammoniak. Wasser (Pat.) *T. Christy* 977. 1392. Gewinnung von Ammoniumsulfat (Pat.) *Roche* 1188. Ammoniakprocess *Rud. Wagner* 1161. Destillation ammoniak. Wasser (Pat.) *Guion* 1270, *Elwert* und *Muller* 1479. Gewinnung von Ammoniaksalzen aus Leuchtgas *V. Harcourt* u. *Fison* 1385. Aufnahme von Ammon. durch oberirdisch. Pflanzentheile *A. Mayer* 1406. Löslichkeit des Ammoniakgases in Wasser und verschied. Salzlösungen *F. M. Raoult* 1416. Gewinnung reinen Ammon. aus Gaswässern (Pat.) *W. M. Brown* 1553.
- Amyl**. Amylphosphin *A. W. Hofmann* 297. Di- und Triamylphosphin *ders.* 298. Tetramylphosphoniumjodid *ders.* 399. Amylphosphinsäure *ders.* 305. Triamylphosphinoxyd *ders.* 305. Zinkamyl aus Jodamyl mittelst des Kupfer-Zink-Elements *Gladstone* und *Tribe* 454. Verhalten des käuflichen Amylalkohols beim Fractioniren *A. Popoff* 560. Drehungsvermögen von Derivaten des Amylalkohols *Js. Pierre* und *E. Fuchot* 766. Ueber activ. u. inactiv. Amylalkohol *N. Ley* 1254. 1862. Ueberführung des Isoamylbromids in das H Br-Amylen *Elkett* 1259. Amyloxysulfobenzid, Bibrom-, Binitro-, Diamidoamylloxysulfobenzid *J. Annheim* 1306. Isolirung von activ. Amylalkohol aus gewöhnlich. *J. A. Le Bel* 1314.
- Amylen**. Zwei neue Amylene *F. Flawitzky* 562. Amylen aus Isoamylalkohol *ders.* 1254.
- Anilin**. Einwirk. von Na auf Anilin *Armstrong* 149, *V. Merz* u. *W. Weih* 1519 (von Kalium *dieselb.* 1514). Sulfocarbonylid aus Cyanphenyl *W.*

- Weith* 211. Bestimmung von Jod in Anilinfarbstoffen *Nietzki* 264. Sulfosäuren der Methylaniline *G. A. Smyth* 344. Die violett. Farbenabkömmlinge der Methylaniline *A. W. Hofmann* 352. Oxydat. des Dimethylanilins mit Kaliumchlorat und Kupfervitriol *A. W. Hofmann* 357. Oxydat. des Dimethylanilins mit Kupfernitrat und Kochsalz *ders.* ebend. Quadrimethylirtes Anilin *L. Sese-mam* 446. Chloracetanilid *Tommasi* 569. Färben von Wolle mit Anilingrün *Ch. Lauth* 570. Methyl- und Aethylanil. als Nebenprod. bei der Bereitung von *Hofmann's* Violett *J. Spiller* 572. Färben von Garnen mit Anilinschwarz *Ch. Lauth* 624. Einwirkung von Anil. auf Aceton bei Gegenwart v. wasserfr. Phosphorsäure *C. Engler* und *H. Heine* 642. Einwirk. von Schwefelsäure auf substituirte Aniline *Armstrong* 668. Industriell bereitet. Dimethylanil. frei von Toluidin *Ch. Lauth* 677. Bromnitroacetanilid *H. Hübner* u. *H. Ret-schy* 796. Bromnitranilin *die-selb.* ebend. Base aus Nitrobenzanilid *die-selb.* 798. 1128. Darstellung von Anilingrün ohne Jod *Ch. Lauth* und *Baubigny* 825. Methylanilingrün *Appenzeller* 965. Oxäthylanilin *E. Demole* 1024. Bestimmung von Anilinfarb. mittelst hydroschwefligsaur. Natriums *Stamm* 1184. Einwirkung von ammoniakal. Kupferoxydlösung auf Anilinacetat *Ferrière* 1266. Anwendung v. Anilinschwarz zum Färben der Haare (Pat.) *Godsfroy* 1272. Anilinschwarz (Pat.) *Jarossan* und *Müller* 1479. Constitution des Dibromanil. *C. Wurster* 1489. Dibromanilin aus Nitrodibrombenzol *ders.* 1491. Anisol. Nitranisol *Th. Petersen* 372, *H. Salkowski* 608. Anisyl. Trimethylanisbetain *Pet. Griess* 587. Trimethylamidoanissäuremethyläther *ders.* 588. Anis-, Dianishydr-oxamsäure, Benzoylanisylhydroxylamin, Aniscarbamidol *Lossen* 1392.
- Anstrichfarben (Pat.) *L. G. Ly-sons* und *H. V. Forbes* 1427. Anthracen. Constitution des Anthrac. *C. Gräbe* 65, *Br. Radziszewski* 812. Gewinn. von Anthrac. (Pat.) *Fenner* u. *Versmann* 155, *W. Clark* 1206, *Comp. d'éclair. et de chauff. par le gaz* 1421, *Dorsett* 1562. Nitroanthrac., Anthracenamin *L. Phipson* 267. Isomer. Anthrac., Pikrinsäureverbind., Nitroprodukt, Bromprodukt, Chinon, Hydrochinon, Verhalk. des Chinons geg. Natronkalk, Amidoanthrac. *Ernst Schmidt* 494 ff. Anthrac. aus Benzyltoluol *A. Behr* u. *W. A. van Dorp* 754. Anthrac. aus Tolyphenylketon *die-selb.* ebend. Anthrac. als Nebenprod. bei d. Darstell. des Benzylphenols *Paternò* u. *Filati* 757. Anthrac. als Nebenprod. bei d. Darstell. des Diphenylmethans aus Chlorbenzyl, Benzol u. granulirt. Zink *K. Zaleski* 810. Anthracenbestimmung *E. Luck* 1347, *Paul* u. *A. J. Cowley* 1384. Anthrachinon. α -Mononitroanthrachin., α -Dinitroanthrachin., α -Mono-amidoanthrachin., α -Diazanthrachinonnitrat, Imidohydroxylanthrachinon, *R. Böttger* u. *Th. Petersen* 17 ff. Ueb. d. Nitrirung d. Anthrachin. *die-selb.* 20. Constitution *R. Fittig* 168, *Th. Petersen* 374, 401. Anthrachin. eines isomer. Anthracens *Ernst Schmidt* 496. Anthrachin. aus Tolyphenylketon *A. Behr* u. *W. A. van Dorp* 754. Anthraflavinsäure *Schunk* 573. Anthrapurpurin *Perkins* 149. Constitution *ders.* 150. Antimon. Volumetrische Bestimmung kleiner Mengen *A. Houzeau* 34. Phosphorantimon *R. W. E. Macivor* 1862. Appretur für Garne (Pat.) *C. Delattre* 459. Arabinsäure. Vorkommen d. Arabins. in den Zuckerrüben *Scheibler* 612 ff. Arabinzucker *Scheibler* 612 ff.

- Arit, Merkmale und Analyse** *F. Pisani* 145.
- Aromatische Körper, Structur** *Br. Radziszewski* 818.
- Arsen.** Volumetrische Bestimmung kleiner Arsenmengen *A. Houseau* 34. Unbeständigk. d. Arsenwasserstoffs, Einwirk. auf Phosphortrichlorid, Phosphorarsen, Einwirkungsprodukt von Phosphorars. auf Wasser, Verhalt. d. Arsenwasserst. zu Schwefels., Salzs. u. Arsenrichlorid, Darstell. d. Arsenwasserst., fest. Arsenwasserst. *J. V. Janovsky* 216 ff. Entfernung des Ars. aus der Salzsäure *E. Engel* 625. Sulfide des Arsens *A. Gélis* 677.
- Arsenotellurit** *J. B. Hamay* 880.
- Asphalt.** Asphaltanstrich (Pat.) *W. A. Lytle* 778. Verwendg. von Asphalt (Pat.) *F. Finlay* 977.
- Atakamit.** Constitution des Atak. *E. Ludwig* 558.
- Athmung u. Binnenluft der Zuckerrüben** *A. Heints* 670. Athmen der Frösche *W. Müller* 709. Ueb. die Theorie des Athmungsprocesses *Berthelot* 1416.
- Atomvolumina,** Statistik *West* 453.
- Atractylsäure.** Spaltung durch Alkalien u. alkal. Erden, β -Atractyls., Atractylin, Atractyligenin *Lefranc* 198.
- Atropin.** Auffindung des Atrop. *H. Brunner* 96.
- Aurichalcit** *Maskelyne* u. *Flight* 1472.
- Aurin.** Darstellg., Verbindg. m. Schwefels. u. saur. schwefligsaur. Alkalien, Einwirkg. von Zinkstaub, Aur. aus chem. rein. Phenol *Dals* u. *Schorlemmer* 203.
- Austrocknen von Holz** (Pat.) *J. H. Johnson* 1476.
- Autunit,** Zusammensetzung. *Church* 1474.
- Axenlager.** Material für Axenl. (Pat.) *W. R. Lake* 457.
- Azelainsäure** aus Schellack *M. Preschen* 675.
- Azoverbindungen** s. u. Benzol u. s. w. 18. 556. 560. 728. 746. 1209. 1403.
- B.**
- Barium.** Zweifach Schwefelbar. durch Einwirkung von Schwefelammonium u. Schwefelkohlenstoff auf Chlorbar. *N. Davies* 75. Auflösungswärme d. Bariumoxyds *Berthelot* 625. Bariumdioxid *Em. Schöne* 1172. Bariumhyposulfat *Bichat* 1315. Bariumnitrit *Berthelot* 1560.
- Batterie,** galvanische (Pat.) *H. Figatner* 1426, *H. Highton* 1427.
- Beaumé'sche Aräometer,** Normallösung zur Anfertigung derselben *Berthelot, Coulier, d'Almeida* 1314.
- Beizen von Leinengarn** (Pat.) *J. H. Johnson* 629.
- Benzaldehyd,** Einwirk. auf Methylalkohol *C. Engler* u. *A. Leist* 258.
- Benzamid.** Einw. des Jods a. Amidothlobenzamid *Rich. Wamstrat* 333. Einwirkungsproduct des Quecksilberoxyds auf Benzamid *A. Oppenheim* u. *v. Czarnomsky* 1392.
- Benzid.** Oxysulfobenzid, Tetrachlor-, Tetrabrom-, Tetrajod-, Methyl-, Aethyl-, Amyl-, Bibrommethyl-, Bibromäthyl-, Bibromamyl-, Dinitromethyl-, Dinitroäthyl-, Dinitroamyl-, Diamidomethyl-, Diamidoäthyl-, Diamidoamyl-, oxysulfobenzid *J. Annaheim* 1306 ff.
- Benzil.** Bildung der Benzilsäure *W. Städler* 181. Constitution des Benz. *Br. Radziszewski* 491. Constitution d. Benzilsäure *Symons* u. *Zincke* 1188. Amidobenzil *Golubeff* 1253.
- Benzoëreihe.** Zur Constitution der Benzoë. *V. Meyer* 1154.
- Benzoësäure.** Lösung der benzoë-saur. Metalle und Alkaloide in Fettstoffen (Pat.) *Godin* 41. Ueber Einw. von Sulfocyanaten auf Benzoës. *A. Kekulé* 110. Aethylenoxypamidobenzoës., Darstellung., Eigenschaften, Unterscheidung von Paramidobenzoës., Verbindungen mit Säuren u. Basen *A. Ladenburg* 129 ff. Metachlorortho-

- xybenzoës., Darstellung u. Bariumsals, Metachlororthonitrobenzoës., Metachlororthoamidbenzoës. *H. Hübner u. G. Weiss* 175. Einw. der Benzoës. auf Phenylsenföl *M. Losanitsch* 176. Paraoxybenzoësäure aus Rosocyanin *Ivanow-Gajevsky* 196. Benzoësäureisocholesterinäther *E. Schulze* 252. Diamidbenzoës., Constitution *Th. Petersen* 372. Silicobenzoës., Silicobenzoësäureanhydrid, Orthosilicobenzoësäther, Polyorthobenzoësäther *A. Ladenburg* 380. Parabromsulfobenzoës. *H. Hübner u. P. Hässelbarth* 412. Eigenthümliche Benzoësäurekrystalle *Guichard* 458. Benzoylbenzoës. *Kollarits u. Merz* 539. Dimethylamidbenzoësäuremethyläther, Dimethylamidbenzoës. *P. Griess* 587. Dichlorbenzoës. *Ad. Claus* 721. Azobenzoësäuren *ders.* 728 ff. Biazoxybenzoës. *V. Meyer u. W. Michler* 746. Benzoyloxybenzoës. *Paternò u. Fileti* 758. Orthochlorsulfobenzoës. K, Ba, Pb *H. Hübner u. W. Majert* 792. Nitrobenzoësäureäthyläther *H. Hübner u. F. Bente* 806. Parabenzoylbenzoës. *Br. Radziszewski* 811. Einw. v. Ameisensäure. Na auf Benzoës. *V. v. Richter* 876. 1848. β -Benzoylbenzoës. *Plascuda u. Th. Zincke* 907. Einw. von Ameisensäure. Na auf Benzoës. u. Sulfobenzoës. *V. Meyer* 1146. Ortho-nitrobenzoës., Ueberführung in Terephthalsäure *Paternò u. Ogialoro* 1203. Verhalten des benzoës. Natriums beim Erhitzen *Conrad* 1895.
- Benzoën.** Constitution des Benz. *Br. Radziszewski* 491. Verhalten des Benz. beim Sieden *N. Zinin* 1207.
- Benzol.** Ueb. Pentachlorbenzole *Ladenburg* 32. Verhalt. des Benz. in directem Sonnenlicht *H. Fudakowski* 109. Dibrombenz., Constitution *Th. Zincke u. Fr. Sistenis* 124. Einw. v. Schwefel auf Benzotrill *W. Weich* 212. Allylbenzol aus Zimmtalkohol *Fittig u. Krügener* 214. Einwirkungs-
- products v. Chloral, Dichloraldehyd u. Bromal auf Benzol, von Chloral auf Monochlorbenz. u. Monobrombenz., v. Alkoholen auf Benzol *Baeyer* 223. Einwirkungsprod. des Ozons auf Benz. *Houzeau u. Renard* 267. Zur Constitution der Benzolkörper *Th. Petersen* 368. Diphenylbenzol *G. Schulze* 415 ff. Untersuchunge über die Benzolkörper *A. Adriaens* 441 ff. Einw. des Broms auf siedendes Aethylbenzol *Br. Radziszewski* 492. Acetylnylbenzol *ders.* 494. Oxydationsproducte des Azobenzols, Azoxybenzol, Dinitrobenzol, Dioxytrinitroazobenzol, Trioxytrinitroazobenzol *Patriew* 556. Derivate des Monoxyazobenzols *Tschirvinsky* 560. Benzoxiazobenzol, Monosulfooxyazobenzolsäure *ders.* ebend. Benzol aus Phenol durch Einw. von P_2O_5 *Maikopar* 564. Allylbenzol *Rich. Wagner u. B. Tollens* 588, *C. Chojnacki* 825. Triphenylbenzol *C. Engler und H. Heine* 641. Amidobenzolsulfos., Amidochlorbenzolsulfos. *E. Pratesi* 756. Diamidobrombenzol, Metadiamidobrombenzol *H. Hübner u. R. Retzky* 796. Monobenzoylirtes Diamidbenzol *ders.* 798. Benzolphosphorsäure *A. Michaelis* 819. Ueber die isomer. Reihen der Benzolderivate *V. v. Richter* 879. Dichlorbenzol *A. Kakulé* 944. Ueber die Constitution der Benzolderivate *V. Meyer* 964, *Petersen* 1899. Einw. von Benzol auf Chloral u. Bromal *G. Goldschmidt* 985. Aethylbenzolalkohol *A. Emmerling u. C. Engler* 1006. Secundär. Monochloräthylbenzol *dissalb.* 1005. Secundär. Propylbenzolalkohol *Th. D. Barry* 1006. Schmelzpunktregelmässigkeiten bei gechlort. Azoverbindungen des Benzols, Dichlorhydrazobenzol *Heumann* 1403. Verbindung von Monochloraldehyd mit Benzol *E. Hepp* 1439. Constitution d. Dibrombenzole *C. Warster* 1486. Ueberführg. d. Dibrombenzols in Brom-

- benzoësäure *ders.* 1487. Tribrombenzol aus Dibromanilin *ders.* 1490. Mono- u. Dinitrotribrombenzol *aers.* ebend. Abkömmlinge des flüssig. Dibrombenzols, Bromnitrobenzol aus Bromnitramidobenzol, Verhalten des Nitrotribrombenzols gegen Ammoniak, Bromnitroamidobenzol, Bromnitrobenzol *ders.* 1542 ff.
- Benzophenon**, s. u. Diphenylketon.
- Benzoyl**. Entstehung von Chlorbenz. bei Einw. von Chlor auf Benzoë. *H. Hübner* u. *G. Weiss* 175. Silicobenzoyltrichlorür *A. Ladenburg* 380. Benzoylhydrocörrullgnon *C. Liebermann* 382. Benzoylditolylamin *N. Gerber* 446. Benzoylbenzylketon (s. a. Desoxybenzoin) *Br. Radziszewski* 490. Benzoylbenzoë. *Kollarits* u. *Merz* 539. Benzoylsulfoharnstoff *W. A. Pike* 755. Monoben lirtes Diamidobenzol *H. Hübner* u. *H. Ratschy* 798. Parabenzoyltoluol *Br. Radziszewski* 810. Parabenzoylbenzoë. *ders.* 811. β -Benzoylbenzoë. *Plascuda* u. *Th. Zincke* 907. Cholsäurebenzoyläthyläther *F. Baumstark* 1186. Benzoylderivat des Glyoxalcondensationsproductes *H. Schiff* 1203. Benzoat des Benzoylphenols *Grucarevic* u. *Merz* 1245. Benzhydroxamsäure, Dibenzhydroxama., Benzoylanisylhydroxylamin *Lossen* 1392.
- Benzyl**. Einwirk. von Benzylchlorid und Methyljodid auf Rosanilin *F. Hübner* 263. Chlorür der Benzylsulfonsäure v. *Pechmann* 534. Oxydationsprodukte des Dibenzylketons *A. Popoff* 560. Verhalt. des Dibenzyls gegen erhitzt. Bleioxyd *A. Behr* u. *W. A. van Dorp* 754. Einwirk. von Chloracetyl u. Phosphorchlorid auf Benzylphenol *Paternò* u. *Filati* 757. Benzylphenoldisulfos., Benzylloxybenzoë. *ders.* 758. Gleichartige Wirkg. von Chlor u. Salpeters. auf Benzylchlorid, Benzyläthoxychlorid *H. Hübner* u. *F. Bente* 808 ff. Parabenzyltoluol *Br. Radziszewski* 811. Benzyltoluol *Plascuda* u. *Th. Zincke* 906. Dibenzylidisulfos., Dibenzyltetrasulfos. *R. Kade* 953 ff. Darstellg. von Benzylnaphtylamin *Ch. Froté* u. *D. Tommasi* 971. Secundär. u. tertiär. Nitrobenzylchlorid, secundär. u. tertiär. Nitrobenzylamin, secundär. u. tertiär. Amidobenzylamin, Nitrobenzylphenylamin, Amidobenzylphenylamin *J. Strakosch* 1056 ff. Benzylessigsäure, Dibenzylessigs. *L. Sessmann* 1086. Verhalt. von Benzylphenol gegen Phosphorsäureanhydrid *Paternò* u. *Filati* 1201.
- Bernsteinsäure**. Einwirk. von Brom auf Dibrombernsteins. *Bourgoin* 197. Bibrombernsteins. aus Bernsteins., Brom u. Wasser ein Gemenge *Franchimont* 199. Bernsteins. als Spaltungsprodukt der Acons. *F. Meilly* 245. Bildg. von Isodibrombernsteins. *Bourgoin* 624. 825. Isodibrombernsteins. *Franchimont* 768. Zersetzung von bernsteinsaur. Silber durch die Hitze *E. Bourgoin* 971. Bernsteinsäurealdehyd *Saytzeff* 1256.
- Beryllium**. Berylliumäthyl u. Berylliumpropyl *Cahours* 821. Berylliumplatinchlorid *A. Walkow* 1288.
- Betaïn**. Trimethylbenzbetaïn *P. Griess* 586. Trimethylanisbetaïn *ders.* 587.
- Bier**. Klären von Bier (Pat.) *W. Garton* 456. Bierbereitg. (Pat.) *F. Coales* 576, *Band* 761. Ueb. die Veränderungen des Biers und ein neues Verfahren der Bierfabrikation *L. Pasteur* 1417. Directe Bierfabrikation aus Zuckersaft (Pat.) *Lalouel de Sourdeval* 1421.
- Bilirubin** *Thudichum* 1403.
- Bindemittel für vulkanisirt. Kautschuk** (Pat.) *H. Myers* 976.
- Binsenfasern**. Behandlung der Binsensfas. (Pat.) *J. Dupont* 1476.
- Bittermandelöl**, s. Benzaldehyd.
- Bituminöse Körper**, Destillation (Pat.) *A. Munro* 457.

- Biuret.** Tripropylbiuret *H. Römer* 785.
- Blaufärben (Pat.)** *L. Scala* 1428.
- Blausäure.** Ein Isomeres der Blausäure. *O. Lange* 99. Blausäure durch Vereinigung von Cy u. H. gebildet *A. Boillot* 626.
- Blei.** Ueb. die Rothfärbung des Bleiweisses, Auftreten des Bleisboxyds bei der Bleiweissfabrikat. *J. Lorscheid* 21. Unreinigkeiten des Bleis u. Einfluss derselben auf seine technische Verwendg. *G. Brigel* 191. Einwirk. des erhitzten Bleioxyds auf organisch. Körper *A. Behr* u. *W. A. van Dorp* 753. Zersetg. des Bleichromats durch Salpetersäure. *E. Duwillier* 767. Auffindg. von Bleiglanz in Mineralien *E. Janet* 1268. Unschädlichkeit von Bleiföhren bei Wasserleitungen *Belgrand* u. *Leblanc* 1416. Verhalt. von Bleischrot gegen Wasser *Fordos* 1416. Bleispectrum *Lecoq de Boisbaudran* 1418. Darstellg. von Bleiweiss (Pat.) *E. Milner* 1553.
- Bleichen.** Bleich. von Garnen u. Geweben (Pat.) *A. M. Clark* 772. Bleich. animalischer Fasern (Pat.) *Sanial* u. *Béroujon* 1270.
- Blumenrohr.** Anwendg. d. indianisch. Blumenrohrs (Pat.) *Jaubert* u. *Hirschler* 764.
- Blutlaugensalz.** Fabrikation von gelb. Blutlaugens. (Pat.) *Deiss* 39. Einwirkg. von Brombor auf Schwefelsäureanhydrid *Gustavson* 11. Einwirkg. von Chlorbor auf Porzellan, Kieselsäure, Thonerde, Zirkonerde u. Titansäure *L. Troost* u. *P. Hautefeuille* 34. Borpropyl *Cahours* 822.
- borneol.** Constitution des Born. *A. Kekulé* 932.
- orsäure,** Verbindg. mit Schwefelsäureanhydrid *Gustavson* 10. Bereitg. u. Anwendg. der Borate (Pat.) *Poussier* 1138. Krystallisirte auf trockenem Wege dargestellte Borate *Ditts* 1267. 1269.
- Borsten.** Substitut für Borst. (Pat.) *W. Birch* 1558.
- Brasilin** *E. Kopp* 446.
- Brennmaterial,** künstlich. (Pat.) *W. H. u. E. Cory* 87, *J. Barnatt* u. *W. Vokins* 153, *G. H. C. Hedley* 206, *V. Caratti* u. *S. K. Church* 458, *T. D. Eagles* 773, *J. H. Johnson* 1141, *J. Jeyes* 1322, *M. Rue* 1475.
- Brennofen** für keramische Produkte (Pat.) *Voisin* 760.
- Brenztraubensäure.** Brenztraubensäure u. Derivate *Ph. de Clermont* 72. Constitution der Brenztraubensäure, Verhalt. gegen Bariumhyperoxyd *C. Böttinger* 787ff. Einwirkg. von Phosphorsuperchlorid auf Brenztraubensäure, neue Säure aus der Brenztraubensäure. *ders.* 898ff.
- British Association.** Die Chemie auf der 43. Versammlg. der Br. A. in Bradford *R. Gerstl* 1194. 1382.
- Brochantit,** Constitut. *L. Ludwig* 554.
- Bromverbindungen,** s. die ursprünglichen Verbindungen.
- Brom.** Vereinigung des Broms mit gesättigt. Verbindungen *Schützenberger* 71. Absorptionswärme des Bromwasserstoffs *Berthelot* 452. Affinität des Broms zum Sauerstoff *H. Baumhauer* 598. Gewinnung von Bromkalium (Pat.) *Sorstadt* 628. Schwefelbrom *J. B. Hahn* 770. Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers *H. Vogel* 1303. Zersetzung des Bromchlorkohlenstoffs im Licht *Friedel* 1315.
- Bromal,** Verbindg. mit Benzol *Baeyer* 223.
- Bromform,** Ueberföhrg. in Tetrabromkohlenstoff *Habermann* 549.
- Bromsäure,** Bildungswärme *J. Thomsen* 431.
- Bronce.** Ueberziehg. gravirter Platten mit Bronce oder anderen Legirungen auf galvanischem Wege (Pat.) *Tavernier* 153.
- Butan.** Nitrobutan *Guhl* 965.
- Butter.** Verpacken der Butt. (Pat.) *J. K. Collett* 772.

- Buttersäure. Jodbuttersäureäthylester, Darstellg., Siedep. *C. Hell* 29. Monobrombuttersäureäthylester, Siedepunkt *ders.* ebend. Darstellg. der Sulfobutters. vermittelt SO_2, HCl , Salze *Hemilian* 196. α - u. β -Sulfobutters. *Hemilian* 562. Oxybutters. aus Aldol *A. Wurtz* 676. Normalbuttersaur. Kalk, Löslichkeit, Krystallwassergehalt *W. Petrieff* 1099.
- Butyl. Pseudobutylalkohol *C. Engler* u. *A. Leist* 255. Butylphosphin, Di- u. Tributylphosphin *A. W. Hofmann* 296. Tetrabutylphosphoniumjodid *ders.* 297. Aethylpropylbutylphosphin, Methyltributylphosphoniumjodid, Propylbutylphosphin *ders.* 300. Methyläthylpropylbutylphosphoniumjodid *ders.* 301. Dibutylphosphinsäure *ders.* 305. Kohlenäurederivate des Isobutyls *Mylius* 312. Sulfoäthylendioxy-carbons. Butyl *ders.* 312. Trisulfocarbons. Butyl *ders.* 315. Butyltrisulfocarbonsaur. Natrium *ders.* 316. Einwirk. des Chlors auf Isobutylaldehyd *G. A. Barbaglia* 317ff., 910. Darstellg. von Isobutyljodür *A. Butlerow* 561. Darstellg. von tertiär. Butyljodür *ders.* 562. Zur Kenntniss des künstlich. u. rein. Isobutylaldehyds u. Isobutylalkohols *G. A. Barbaglia* 910. Polymer. Modification des Isobutylaldehyds *ders.* 1064. Ueb. die Bildg. des polymer. Isobutylaldehyds *St. Demtschenko* 1176. Butylmercaptan, Butylsulfosäure, Schwefelbutyl *Saytzeff* u. *Grabowsky* 1256. Ueberführg. d. Isobutylbromids in d. Bromid d. Trimethylcarbinols *Elkstoff* 1258. Zinnbutyl, Zinnbutyljodid, Zinnbutylhydroxyd, Quecksilberbutyl, Jod- u. Brommercurbutyl, Mercurbutylhydroxyd, Zinkbutyl, Aluminiumbutyl, Kieselsäurebutyläther, Oxalsäurebutyläther *A. Cahours* 1556 u. 1557.
- Butylen. Polymerisation des Isobutylens *A. Butlerow* u. *B. Gorjainow* 561. Butylenglycol aus Aldol *A. Wurtz* 677.
- Butyropenten, s. u. Propylphenylketon.
- C.
- Calcium. Anwendungsweise des Kalks bei der Zuckerfabrikation (Pat.) *Dervaux-Ibled* 89. Neue Gattung kalkfüllender Pflanzen *Wibel* u. *E. Zacharias* 182. Einbasisch. Kalksaccharat *R. Benedikt* 418. Auflösungswärme des Calciumoxyds *Berthelot* 625. Kalklöschchen (Pat.) *Trouillet* 764. Calciumperoxyd, Calciumhyperoxydhydrat *J. Conroy* 769. Zersetzung d. Tricalciumphosphats durch Wasser *R. Warrington* 826. Ueb. die Hygroscopicität des Monocalciumphosphats *K. Birnbaum* 898. Calciumperoxyd *Em. Schöne* 1172. Ofen zum Kalkbrennen (Pat.) *Poirier* 1278. Calciumhyposulfat *Bichat* 1315.
- Caledonit von Leadhills *Maskelyne* u. *Flight* 1472.
- Calmusöl, Untersuchg. *A. Kurbatow* 1212.
- Calorimetrische Bestimmungen und Probleme *Berthelot* 1314.
- Camille. Untersuchg. des ätherisch. Oels der römisch. Camille *Demarcay* 1262.
- Camphen. β -Camphen *Riban* 1264.
- Campher, Constitution *Aug. Kekulé* 931. Additionsprod. von Camph. u. Jodwasserstoffsäure *Aug. Kekulé* u. *A. Fleischer* 936. Alantcampher *J. Callen* 1506.
- Camphersäure *E. Jungfleisch* 268. Bemerkungen üb. die Mesocamphers. *F. Wreden* 565. Umwandlung der rechtsdrehend. Camphers. durch die Wärme *E. Jungfleisch* 680. Constitution der Camphers. *Aug. Kekulé* 932, *F. Wreden* 1881.
- Camphocarbonsäure. Bromcamphocarbons. *J. de Santos e Silva* 1092.
- Campholsäure, Constitution *Aug. Kekulé* 932.
- Capronsäure. Uramidocapronsäure *Fr. Hofmeister* 1279.

- Carbamid, s. u. Harnstoff.
- Carbamide, Aniscarbamidol, Phenylcarbamidol *Lossen* 1893.
- Carbaminsäure. Sulfocarbaminsäure *H. Hlasivets* und *J. Kachler* 607. Propylcarbaminsäureäther, Phenylcarbaminsäurepropyläther *H. Römer* 1102.
- Carbanilid, s. u. Harnstoff.
- Carbonate, s. u. Kohlensäure.
- Carpen *A. C. Oudemans jun.* 1125.
- Cartonfabrication (Pat.) *Dorville* 1270.
- Carvacrol *Aug. Kekulé* 988, *Aug. Kekulé* u. *A. Fleischer* 1087. Carvacrolsulfosäure *diesselb.* 1090.
- Carvacrotinsäure *Aug. Kekulé* u. *A. Fleischer* 1089.
- Carvol *Aug. Kekulé* 988, *Aug. Kekulé* u. *A. Fleischer* 1087.
- Caryophyllin u. Caryophyllinsäure *E. Mylius* 1058.
- Cascarillin, Zusammensetzung. *C. u. F. Mylius* 1051.
- Cement. Bereitung von Cem. (Pat.) *A. Bradley* 976. Mittel zum raschen Erhärten von aus Cem. gefertigten Gegenständen (Pat.) *Larmanjat* 1272.
- Cer. Ueb. das Atomgewicht der Cermetalle und die Salze des Ceroxyduls *C. Rammelsberg* 84. Atomgewicht des Cers *Mendelejew* 558.
- Ceroten *J. König* u. *J. Kiewow* 501.
- Ceten *St. Elissasoff* 1176.
- Chinarinden, javanische *J. Jobst* 1199.
- Chinchonicin u. Chiniacin, optische Eigenschaften *D. Howard* 1319.
- Chinin. Ein neues Chininhydrat *A. C. Oudemans jun.* 1165.
- Chinizarin *F. Grimm* 508. Absorptionsspectrum, Unterscheidung vom Alizarin *Baeyer* 511. Constitution des Chiniz. *Br. Radziszewski* 812.
- Chinon. Ueb. das Verhalt. der Chinone beim Erhitzen mit Natronkalk *C. Gräbe* 63. Constitut. d. Chinons *Th. Petersen* 374. Betrachtungen üb. die Chinonkörper *ders.* 400 ff. Constitution der Chinone *A. Kekulé* u. *A. Fleischer* 1091, *Fittig* 1899.
- Chlorverbindungen, s. die ursprünglichen Verbindungen
- Chlor. Gewinnung des Chlors (Pat.) *E. Königs* 38, *Deacon* 760, *W. Weldon* 1823, *Kenyon* u. *Swindels* ebend. Behandlung verdünnt. Chlors (Pat.) *W. Weldon* 39. Reactionen des in Kohle absorbirten Chlors *Melsens* 69. Einwirkg. von Chlorjod auf Pikrinsäure *Th. Petersen* 869. Absorptionswärme des Chlorwasserstoffs *Berthelot* 452. Monochlorjod *J. B. Hannay* 770. Thermisch. Untersuchung der Auflösung des Chlors in Wasser u. der Oxydation verschiedener Salze durch Chlor *Berthelot* 967. Künstlich krystallisirte Chlorvanadate *P. Hautefeuille* 1269. Einwirkung von Trichlorjod auf Schwefelkohlenstoff, Darstellg. *J. B. Hannay* 1821.
- Chloral, Einwirkung auf Acetonitril *H. Hübner* 109. Verhalt. des Chlorals gegen Cyankalium *O. Wallach* 114. Verbindg. mit Toluol, Monochlorbenzol, Monobrombenzol und Xylol *A. Baeyer* 223. Verbindg. von Chloral mit Naphtalin *J. Grabowski* 224. Verbindg. von Chloral mit Schwefelsäure *ders.* 225 u. 226, 1070. Chloralhydrat *V. Meyer* 449. Quantitative Bestimmung d. Chlorals *V. Meyer* u. *H. Hafter* 600.
- Chloralid, Reaction mit PCl₅, *O. Wallach* 118.
- Chlorglycid. Dichlorglycid *Friedel* 1478.
- Chlorhydrin. Dichlorhydrin *H. v. Gergelfelt* 720. Oxydationsproducte des Dichlorhydrins *W. Markownikoff* 1210. Oxydation des Bromchlorhydrins mit Chromsäure *A. Theegarten* 1212.
- Chlorkalk, chemische Constitution *C. Schorlemmer* 1509.
- Chlorophyll. Untersuchungen üb. das Spectrum d. Chlorophylls *J. Chautard*

34. 267. 1265. Verh. ein. ätherisch. Chlorophylllösung gegen Salzsäure *Horsford* 1390.
- Chlorsäure, Bildungswärme *J. Thomsen* 429.
- Chlorschwefelsäureäther *Th. v. Purgold* 502, *Th. Wilm* 505.
- Cholamid *F. Baumstark* 1186.
- Cholesterin. Isocholester, *E. Schulze* 251. Benzoösäureisocholesterinäther, Isocholesterinchlorid *ders.* 252. Cholesterin aus Pflanzenfetten *J. König u. J. Kiesow* 501.
- Choloïdinsäure *F. Baumstark* 1187.
- Cholsäure, Cholsäureäthyläther, Cholsäuremethyläther, Cholsäurebenzoyläthyläther *F. Baumstark* 1185 ff. Cholsäureäthyläther, Zersetzungsproducte der Cholsäure bei Oxydat. mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure *H. Tappeiner* 1285. Cholsäure und Proteinverbindgn. *F. Baumstark* 1377.
- Chrom. Bestimmg. des Gehalts des Chromgelbs an Bleisulfat *E. Duwillier* 767. Verwerthung der Chrombäder der Färbereien u. Druckereien (Pat.) *Gustat aine* 1273.
- Chrysin, Bibrom-, Bijod-, Chlor-, Nitrochrysin *J. Piccard* 884 ff.
- Cinnamol. Bromcinnamol aus Aethylbenzol *E. Grimaux* 569. Acetocinnamon, Darstell., Wasserstoffaddition *C. Engler u. A. Leist* 254. Mesityloxyd des Acetocinnamons *diesselb.* 256.
- Cinnamyl-, s. a. Zimmt.
- Citraconsulfocarbaminsäure *W. H. Pike* 1106.
- Citronenöl, Constitution *A. Oppenheim* 916, *Wright* 1320.
- Clichés, heliographische *C. Gourdon* 680.
- Cloakenwässer. Verbesserungen in der Verarbeitg. der Cloakenw. (Pat.) *Vassard* 41. Scheidung von soliden Theilen (Pat.) *R. Blackburn* 78. Verarbeitung der Cloakenw. (Pat.) *Scott* 272, *D. Campbell* 458. Filtermaterial f. Cloakenw. (Pat.) *J. Robey* 1148. Klärung von Cloakenw. (Pat.) *Marguerite* 1371. Verwerthung von Cloakenstoffen (Pat.) *A. J. Murray* 1426.
- Coaks. Verwendung von Coaksstaub u. Kohlenschlamm (Pat.) *Rémond u. Dutreix* 157. Agglomeriren v. Coaks (Pat.) *Lebaigne* 759.
- Codein. Codeinbasen *Wright* 236. Verhalten von Codein gegen Chlorsink *ders.* 1424.
- Cörulignon, Abkömmlinge *C. Liebermann* 381.
- Collidin *N. Tawildarow* 1459.
- Colophen *Aug. Kekulé* 438.
- Colophonium, Oxydationsproducte *J. Schreder* 413.
- Concentrationsapparat f. Flüssigkeiten (Pat.) *Faure u. Kessler* 1316.
- Condensation einer Mischung von Luft und Dampf auf kalt. Flächen *O. Reynolds* 972. Cond. von durch Gase fortgerissenen Flüssigkeiten *Pelouze u. Andouin* 1260, *Colladon* 1268.
- Coniin, Einwirkung auf Aldehyd *H. Schiff* 143.
- Conservirung. Conserv. thierischer Substanzen (Pat.) *M. Prada* 207. Conserv. von Nahrungstoffen (Pat.) *Georges* 40, *R. Montreith* 271, *Rousseau Sohn* und *Cochard* 763, *T. J. Denne* und *A. Hentschel* 1140, *Brin* 1317, *Tellier* 1562, *Dubouché* 1563. Conserv. v. Thier- u. Pflanzenstoffen (Pat.) *A. V. Newton* 685. Conservirung thierischer Stoffe durch Chloral *Personne* 1419, durch verdünnt. Blausäure *Gautier* ebend.
- Constitution d. chem. Verbindungen *G. Pisati* 142.
- Correspondenzen. Correspond. aus Paris *A. Henninger* 83. 68. 144. 197. 265. 450. 566. 622. 676. 766. 821. 967. 1133. 1260. 1313. 1416. 1477. 1554. Correspond. aus London *R. Gerstl* 74. 147. 200. 268. 453.

571. 626. 681. 769. 826. 972. 1185. 1819. 1423. 1472. 1548. Correspond. aus Florenz *H. Schiff* 141. 756. 1201. Correspond. aus Petersburg *F. Wroden* 193. 556, *A. Kuhlberg* 1207. 1459. Correspond. aus Amsterdam *J. Myers* 439. Correspond. aus Zürich *O. Meister* 444. 963. Correspond. aus Wien *E. Ludwig* 549. 674. Correspond. aus Lund *W. Blomstrand* 1463. Patenspecificationen f. Grossbritannien u. Irland 37. 77. 150. 204. 271. 456. 575. 628. 684. 771. 975. 1140. 1204. 1322. 1426. 1475. 1552. Patentspecification. für Frankreich 39. 152. 759. 1188. 1269. 1316. 1420. 1478. 1560. Die Chemie auf der 43. Versammlung der „British Association“ in Bradford *R. Gerstl* 1194. 1382. Die Chemie auf der 4. russischen Naturforscherversammlung in Kasan *V. v. Richter* 1249. Die Chemie auf der 46. Versammlg. deutsch. Naturforscher und Aerzte zu Wiesbaden *W. Flight, A. Mayer, Michaelis* und *Oppenheim* 1287.
- Crotonchloral.** Verbindungen von Crotonchlor. mit aromatisch. Kohlenwasserstoffen *A. Baeyer* 223. Verhalten des Crotonchlor. gegen Cyanallium *O. Wallach* u. *A. Böhringer* 1539.
- Crotonsäure.** Aethylcrotons. *W. Petrieff* 1093. Monochlorcrotons., Trichlorcrotons. *O. Wallach* u. *A. Böhringer* 1539 u. 1540.
- Cuminamid.** Einwirkg. des Jods auf Thiocuminamid *R. Wanstrat* 332.
- Caminsäure** *F. Beilstein* u. *A. Kupffer* 1184.
- Cyanamid.** Dicyanamid *W. Nencki* 599. Metallderivate u. Structurformel des Cyanamids *E. Mulder* 655 ff. Metallderivate des Cyanamids *F. Beilstein* 1185. Addition von Cyanamid *E. Baumann* 1371. 1403. Verhalt. des Cyanamids gegen Säuren, Alkalien u. Schwefelwasserstoff *ders.* 1373 ff. Diphenylcyanamid *Weith* 1398.
- Cyanhydrin.** Methylenmonocyanhydrin *L. Henry* 259.
- Cyanüre.** Ueb. die Flüchtigkeit der Cyanüre der negativen Radicale *L. Henry* 734. Thermische Untersuobg. der Bildg. einiger Cyanide *Berthelot* 1262.
- Cyanwasserstoffsäure,** s. u. Blausäure.
- Cymol.** Cymol aus Terpentinöl *A. Kekulé* 437, *Orlowsky* 1257, *Riban* 1557. Cymole aus verschiedenen Quellen *Wright* 455. Cymolsulfhydrat *A. P. Flesch* 479. Cymolbisulfid *ders.* 480. Oxycym. u. Thiocym. *Fr. Roderburg* 669. Versuche zur Ueberführg. des natürlich. Cym. in drehend. Teren *Guareschi* 753. Optische Eigenschaften der Cymolvarietäten *Gladstone* 829. Cym. aus Citronenöl, Oxydationsprodukte *A. Oppenheim* 915. Oxycym. aus Campher *A. Fleischer* u. *A. Kekulé* 934. α - u. β -Mononitrocamphercym. *F. Landolph* 937. Cym. aus Ptychotisöl, Binitroderivat desselben *ders.* ebend. Cym. aus Campher, Ptychotisöl u. Thymol identisch, Monobromthymocymol, Mononitrothymocym., Ptychotiscymolsulfosäure, Thiocymol *F. Fittica* 938. Kümmelölym., Camphercym., Cymolsulfosäure *F. Beilstein* u. *A. Kupffer* 1181. Wermuthölym., Sulfosäure daraus *die selb.* 1183. Gewinng. d. Cymols aus Teren *V. v. Richter* 1258. Cymylphenylketon *Kollarits* u. *Menz* 546, *Grucarevic* u. *Menz* 1244.

D.

- Dampf.** Dampfkesselsignal (Pat.) *J. C. Newburn* 151. Dampfpressfilter *A. Heints* 819.
- Delafossit** *Ch. Friedel* 1185.
- Desinfektionsmittel** (Pat.) *Cuignet* u. *Delanne* 1271.
- Desoxybenzoïn** identisch mit Benzoylbenzylketon *Br. Radziszewski* 490.
- Destillation.** Retorte zur Destillat.

- mineral., vegetabil. u. thierisch. Stoffe (Pat.) *Charavel* 154. Trockene Destill. der Knochen (Pat.) *Mallet* 1318. Destillirocyllinder (Pat.) *R. u. F. Porter* 1322.
- Dewalquit, Analyse *F. Pisani* 1261.
- Di-Verbindungen, s. die einfach. Verbindungen.
- Dialursäure. Dialursaur. Harnstoff *E. Mulder* 1010. Reaction auf Dialurs. ders. 1015.
- Diamant. Spec. Wärme des Diam. *H. F. Weber* 1388. Ueb. die Farbe der Diam. *Flight u. S. Maskelyne* 1413.
- Diamine. Eine neue Reihe von Diam. *A. W. Hofmann u. C. A. Martius* 345.
- Didym, Atomgewicht *Mendelejew* 558.
- Digitalin, Auffindung *H. Brunner* 96.
- Doppelzersetzen *Joulin* 266.
- Drainageröhren, Material für dieselben (Pat.) *H. E. Newton* 978.
- Drucken. Aufdrucken mehrerer Farben zu gleicher Zeit (Pat.) *Chiffroy* 155. Drucken von Geweben (Pat.) *T. J. Denne u. A. Hentschel* 977. Drucken nach Photographien (Pat.) *A. Slater* 1142.
- Dünger. Künstl. Düng. (Pat.) *W. J. Lockyer* 152, *Crespel u. Bocquet* 157, *L. A. Badin* 629, *Knab u. Depoison* 762, *Amies* ebend., *Labarre* ebend., *J. H. Johnson* 1142, *Knab, le Batteux, de la Porte u. Depoison* 1422.
- Dynamitfabrikation (Pat.) *Anthoine u. Genaud* 1564.
- E.**
- Einsalzen von Fischen (Pat.) *Barbet* 764.
- Eisen. Behndl. von Roheisen (Pat.) *J. Henderson* 37, *W. Dingley* ebend. Feineisenfabrikation (Pat.) *R. Eldon* 38. Verbesserungen an den Eisenschmelzöfen (Pat.) *Wilson* 43. Fabrikation von Eisen (Pat.) *Larkin, Leighton u. White* 43, 629, *Sellers* 43, 1563, *C. D. Abel* 79, *Gerhard u. Leight* 205, *J. Webster* 576, *J. J. Bodmer* 684, *J. H. Johnson* 1142, *Parkes* 1272, *J. Imray* 1426, *J. Birch* 1476, *G. Haseltine* 1476, *Warner* 1563, *Hinde* 1564. Entkohlung des Gusseisens (Pat.) *F. Bajault u. Roche* 69. Behndl. von Gusseisen *A. F. Andrews* 151. Bereitung von Gusseisen (Pat.) *Tilderley* 154. Fabrikat. von Eisen u. Gusseisen (Pat.) *Soc. métall. pour l'exploit. des proc. Ponsard* 154. Erklärung des Sprudels geschmolzen. Gusseisens, Ursache des Siliciumgehalts *L. Troost u. P. Hautefeuille* 265. Absorption von Kohlenoxyd- u. Wasserstoffgas durch Eisensorten *dieselb.* 266. Farbstoff aus Eisenoxyd (Pat.) *J. S. Joseph* 457. Gewinnung. von siliciumreichem Gusseisen *S. Jordan* 624. Reinigung von Eisen (Pat.) *K. W. Zenger* 629, 1420. Raffinieren von Eisen (Pat.) *J. Anderson* 684, *Tessie du Motay* 1564. Verbesserungen in der Eisenindustrie (Pat.) *Mackintire* 762. Gewinnung. krystallisirt. Eisensalze (Pat.) *Faure u. Kessler* 765. Ein neues Phosphoreisen *R. Schenk* 771. Titration von Eisen mittelst Natriumhyposulfit *Crafts* 825. Revivierung von Eisenoxyd (Pat.) *R. Fish* 1140. Stählen von Eisen (Pat.) *T. Sheehan* 1205. Darstellg. von Schmiedeeisen (Pat.) *E. G. Brewer* 1206. Verbesserungen bei der Verwandlg. von Gusseisen in Eisen u. Stahl u. bei der Reinigung desselben (Pat.) *Henderson* 1318. Substitut für Eisen- u. Stahlplatten (Pat.) *C. Muratori* 1426. Gediegenes Eisen *Nauckhoff* 1463. Wasserfreie Krystalle von schwefelsaur. Eisenoxydul *T. Bolas* 1551. Schmelzen von Eisenerzen (Pat.) *S. B. Smith u. J. W. Willms* 1552. Zusatz zum Eisen (Pat.) *J. E. T. Woods u. J. Clark* 1554. Eisenblech, Specialität (Pat.) *W. R. Lake* 1324.
- Elba. Neue Mineralien von Elba *G. Grattarola* 142.

- Elektricität, Beziehung zur Wärme *Guthrie* 204.
- Elektrolyse, verbesserte (Pat.) *D. G. Fitz-Gerald* u. *B. O. Molloy* 1141.
- Elemente. Ueb. die Natur der El. *J. A. Groshans* 519. 523. 704. 1079, 1295. 1354. Natürlich. System der chemisch. Elemente *H. Baumhauer* 562. Galvanische Elemente (Pat.) *Weber* 763. Präparation des Kupferzink-elements *Gladstone* u. *Tribe* 974.
- Elfenbein, künstliches (Pat.) *G. Davy* 1204.
- Enthaaren von Häuten (Pat.) *Liegey* 1478.
- Entölen von Mais (Pat.) *W. R. Lake* 1426.
- Erbium, Verbindungen, Atomgewicht *P. T. Cleve* u. *O. M. Höglund* 1476.
- Erythrit, Reduction durch Ameisensäure *Caventon* 70.
- Erythrophensäure *E. Jacquemin* 970.
- Erze. Ausschmelzen der Erze (Pat.) *E. Powers* 78. Behandlg. von Erzen (Pat.) *H. A. Bonneville* 577, *H. J. Smith* 975. Trennung der Erze von den Metallen (Pat.) *G. Holcroft* u. *J. F. Lackersteen* 585.
- Essigsäure. Neue Darstellungweise der Dichloressigs. *O. Wallach* 114. Phenylbromessigs. mit Phenol u. Zink *R. Symons* u. *Th. Zincke* 139. Probe auf Essigs. *E. F. Field* 270. Darstellg. von Trimethylessigs. *A. Butlerow* 564. Erstarrungstemperatur der Gemenge von Essigs. u. Wasser *E. Grimaux* 266. 566. Trichloracetate *A. Clermont* 568. Einwirkg. von Chlor-essigs. auf Nitrate u. Nitrite *Armstrong* 572. Chloracetat des Methylens *L. Henry* 739. Diacetat des Methylens *dars.* 741. Monochloracetat des Methylens *dars.* 742. Einwirk. von Essigsäureanhydrid auf Rhodanammonium *M. Nencki* u. *W. Leppert* 902. Silico-essigs., Silicoessigsäureäther *A. Ladenburg* 1030. Benzyl- u. Dibenzyl-essigs. *L. Sesemann* 1086. Essigsäure-
- Pikrinsäureanhydrid *D. Tommasi* u. *H. David* 1184, *H. Schiff* 1204. Ueberführg. von Diäthoxala. in Diäthyl-essigs. *St. Drobjasgin* 1175. Diphenyl-essigs., Synthese, Salze, Aethyläther *R. Symons* u. *Th. Zincke* 1188. Tribromessigs. *H. Gut* 1268. Verbindg. von Bromessigs. mit Methylsulfid *Crum-Brown* 1384. Essigfabrikation (Pat.) *W. E. Newton* 1553.
- Eukrit *P. W. Oeberg* 1463.
- Excremente, Sammlung derselben (Pat.) *W. C. Sillar*, *R. G. Sillar* u. *Ch. Rawson* 38.
- Explosive Substanz (Pat.) *Muschamp* 1138.
- Extraction. Extraction des Krappfarbstoffes u. anderer Farbstoffe (Pat.) *Bordone* 154. Extract. der Farbstoffe aus Farbhölzern (Pat.) *Rave* 762, *Knab* 1481.

F.

- Färben u. Druck von Geweben (Pat.) *T. J. Denne* u. *A. Hentschel* 977.
- Farbenträger (Pat.) *W. R. Lake* 1206.
- Faserquarz, südafrikanischer *F. Wibel* 185.
- Fett. Verdickung u. Hartmachen der Fettkörper (Pat.) *Lionnet Vater* u. *Sohn* 42. Wiedergewinnung von Fett (Pat.) *J. C. Lee* 151. Zusammensetzung des Wolfetts *E. Schulze* 251.
- Fettreihe. Nitroverbindgn. der Fettr. *V. Meyer* u. *C. Wurster* 94. 1168.
- Feuerbeständiges Material (Pat.) *G. J. Snelus* 456.
- Feuermaterial, s. u. Brennmaterial.
- Feuersichere Composition (Pat.) *Nickson* 37, *D. Nicoll* 207. 1428.
- Feuerwerksmasse (Pat.) *J. H. Johnson* 206.
- Filtermedium (Pat.) *F. L. L. Danhall* 1141.
- Firniss für die Kiele eiserner Schiffe (Pat.) *Mourey* 40.
- Fischbeinsubstitut (Pat.) *W. Birch* 1553.

- Flammöfen, Erhitzen derselben (Pat.) *Hauseur* 43.
- Flavin, sauzaur. *W. Stadel* 180.
- Flüsse zum Löthen der Metalle u. Legirungen (Pat.) *Gauduin* 41.
- Fluor. Herstellung von Gefässen für Fluorwasserstoffs. (Pat.) *Faure* u. *Kessler* 40. Bereitung des Doppelsalzes von Fluornatrium u. Fluoraluminium (Pat.) *Soc. anon. de l'Alumin.* 1479.
- Fluoren. Dibromfluoren *Barbier* 1263.
- Formaldehyd aus Methylal u. Schwefelsäure *A. Baeyer* 220. Reaction mit Benzol *ders.* 221, mit Diphenylmethan *ebend.*, mit Diphenyl 223.
- Formamid. Trimethylformamid *A. Butlerow* 564.
- Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalls in Gasen, Beziehungen zu den Moleculargewichten derselben *C. Bender* 665.
- Frösche, Athmen derselben *W. Müller* 709
- Fuchsin. Darstellung von Fuchsin ohne Arsensäure *A. Brünig* 25. Ueber die neue Methode zur Darstellg. des Fuchs. nach *Brünig Coupier* 423. Antwort darauf *A. Brünig* 1072.
- Fütterung, teuerste für Puddelöfen (Pat.) *S. Danks* 623.
- Fütterungsversuche *E. Wolff* 1404.
- G.**
- Gadoliniterde *P. T. Cleve* u. *O. M. Hüglund* 1467.
- Gährung. Ueber alkoholische Gährg. durch *Mucor Mucedo* *A. Fitz* 48. Bildung von Bernsteinäure bei der Mucorgährg. *ders.* 56. Bemerkungen üb. die Quellen der bei der alkoholischen Gährg. entbundenen Wärme *ders.* 57. Gährg. unter verändertem Druck *P. Brown* 829.
- Gährungsgummi *Scheibler* 621.
- Gaize, Material für Schmelztiigel *Troost* u. *Hautefeuille* 265.
- Galle. Untersuchung menschlich. Galle *O. Jacobsen* 1026.
- Galvanische Elemente (Pat.) *Weber* 763.
- Gas. Reinigung d. Gases (Pat.) *R. H. Patterson* 150, *H. Young* u. *A. Kitt* 576. Gasbereitung (Pat.) *T. J. Smith* 151, *A. M. Clark* 576, *Ruck* 760, *Rouille* 765, *Maring* u. *Merts* 1272, *C. W. Harrison* u. *A. H. Harrison* 1423, *C. F. Hengst* u. *J. B. Muschamp* 1475. Verbesserungen an den Reinigungsapparaten für Gas (Pat.) *Walker* 764, *Porter* u. *Lane* 1269. Reinigung von Gasröhren (Pat.) *K. H. Cornish* 1142. Apparat zur Sättigung des Gases m. Kohlenwasserstoffen (Pat.) *Bizot* u. *Akar* 1271. Continuirlich. Process zur Reinigung des Leuchtgases u. Gewinnung. von Schwefel u. Ammoniaksalzen *Vernon Harcourt* u. *Fison* 1385. Gasanalysen *Blochmann* 1402. Gasbrenner *Lavr. Smith* 1474. Apparat zur Gasbereitung (Pat.) *Lafond-Caillet* 1561.
- Gase. Beziehungen zwisch. dem Moleculargew. der Gase u. der Fortpflanzungsgeschwind. des Schalls in denselben *C. Bender* 665. Verflüssigung der Gase *Malsens* 1267.
- Gaze, Vergoldung (Pat.) *Lyons* 1562.
- Gehlenit *I. V. Janovsky* 1454.
- Gemüse, Conserviren derselben (Pat.) *Georges* 40.
- Generalversammlungsbericht 1567.
- Gerben. Gerben von Gewebestoffen (Pat.) *H. A. Dufrené* 686. Gerb. v. Häuten (Pat.) *Touaillon* 765, *White* 766, *Piedallu* 1316, *C. Herveux* 1323, *Alimonda* 1421. Rasches Gerb. (Pat.) *Mathé* u. *Monnhains* 1478, *Liautaud* 1563.
- Gerbsäure, geschwefelte aus Phloroglucin, Darstellg., Eigenschaft., Einwirkung von PCl_5 , Anhydrid *H. Schiff* 26.
- Getreide, Waschen desselben (Pat.) *D. Johnson* 1205.
- Gewicht, Bestimmung des spec. von Flüssigkeiten *Tribe* 1384.

- Gifte, Auffindung *Selmi* 141.
 Glasfabrication (Pat.) *Banc, Pasteur et Cie.* 157.
 Glasur für gewöhnliche Thongegenstände (Pat.) *Constantin* 1562.
 Glycerin. Ueberführung des Glycer. in Aceton *O. Lange* 98. Löslichkeit von Seifen u. Calciumsulfat in Glycerin *A. Asselin* 569. Darstellung des Glycerins aus Aceton *Friedel u. Silva* 969. Glycerinoxalin *Lorin* 1184.
 Glyceryl. Trinitroglyceryl, Triamidoglyceryl *E. Brackebusch* 1290.
 Glycocoll. Phenylglycocoll *C. Engler* 1004. Synthese des Glycocolls *A. Emmerling* 1351.
 Glycol. Einwirkung von nascent. Wasserstoff auf Bichlornaphthydren-glycol *E. Grimaux* 84. Octomethyltes normales Butylglycol *Friedel u. Silva* 85.
 Glycolamid. Reaction von Aethylglycolamid mit PCl_5 *L. Henry* 260.
 Glycolamidosäure. Diglycolamidosäurediuramid *Mulder* 1017.
 Glycolsäure. Nitril der Aethylglycols. *L. Henry* 260. Verbindung d. Nitrils mit BrH , Zersetzung mit Säuren u. Alkalien *ders.* 262.
 Glyoxal. Condensationsproduct des Glyox. *H. Schiff* 143. Acetyl- und Benzoylderivat des Condensationsproductes *ders.* 1203.
 Gold. Vergolden von Aluminium (Pat.) *Clermont* 765. Spiegel mit ein. Legir. von Gold u. Platin (Pat.) *Dodé* 1273. Spectrum des Chlorgolds *Lecoq de Boisbaudran* 1418.
 Graphit. Verunreinigungen, Glühverlust, Verbrennungsrückstand, Brennbarkeit, Volumgew. d. natürlich. Graphits *C. Rammelsberg* 187. Graphitarten *J. Stingl* 391 ff. Graphitsäure *ders.* 393. Graph. aus Sodarohlaug *ders.* ebend. Kohlenstoffbestimmung des Graph. *ders.* 394. Spec. Wärme des Graph. *H. F. Weber* 1388.
 Graviren auf Glas (Pat.) *Dodé* 1316.
 Grönländische Mineralien, Analyse *I. V. Janovsky* 1280. 1458.
 Grubengas, Synthese aus CO u. H. *B. Brodie* 573.
 Guanidin. Tripseudotolylguanidin *E. Girard* 445. α -Triphenylguanidin *Weith* 1898.
 Gummiarten, Drehungsvermög. *Scheibler* 617.
 Gusseisen, s. u. Eisen.
 Guttapercha, Substitut dafür (Pat.) *T. Don u. R. A. Wright* 459.
 Gyps. Löslichkeit des G. in Wasser, Einwirkg. der gesättigten Lösung auf Felsarten *A. Cossa* 757.

H.

- Haare, Borsten und Federn, Behandlung (Pat.) *J. H. Johnson* 575.
 Hämoglobin, Bestimmung des Gehalts desselben im Blute *Quinquaud* 825.
 Hanf. Zubereitung des Hanfes von Alfa (Pat.) *De Montebello* 763.
 Harn, neuer Bestandtheil desselben *F. Baumstark* 883.
 Harnsäure. Derivate der Harns. *E. Mulder* 1010. Constitution, Synthese der Harns. *ders.* 1233. Isobarns *ders.* ebend.
 Harnstoff. Sulfocarbamid aus Cyanphenyl *W. Weith* 211. Chloracetyl-harnstoff *Tommasi* 268. Entschweflung aromatischer Sulfoharnstoffe *W. Weith* 421. Ueberführung von Sulfocarbamid in Phenylcyanür, resp. Benzotrifid *ders.* ebend. Ueberführung von Sulfocarbamid in Toluonitril *ders.* 422. Dipseudotolylcarbamid *E. Girard* 444. Dipseudotolylsulfocarbamid *ders.* ebend. Beitrag zur Kenntniss d. Sulfoharnstoffs *M. Nencki* 598. Verbindung von Sulfoharnstoff mit Quecksilbercyanid *ders.* ebend. Acetylsulfoharnstoff *ders.* 599, *M. Nencki* u. *W. Leppert* 905. Chloracetylsulfoharnstoff *M. Nencki* 599. Rückver-

- wandlung des Sulfoharnstoffs in Schwefelcyanammonium *A. Claus* 726. Darstellung von Sulfoharnstoff *ders.* 727. Benzoylsulfoharnstoff *W. A. Pika* 755. Darstellung aromatisch. Sulfoharnstoffe und Entschwefelung derselben *W. Weith* 967. Dialur-saurer Harnstoff *E. Mulder* 1010. Silber-Harnstoff *ders.* 1019. Nitro, Dinitrosulfocarbanilid *A. Brückner* 1108. Lactylharnstoff *F. Urech* 1114. Einfluss des Thee- und Kaffeegenusses auf die Harnstoffausscheidung *E. Rouz* 1262, *Rabuteau* 1265. Sulfoharnstoff durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Cyanamid *E. Baumann* 1375. Entschwefelung des Sulfoharnstoffs *ders.* 1376. Entschwefelung des Diphenylsulfoharnstoffs durch Quecksilberoxyd *W. Weith* 1398.
- Heizmaterial, s. u. Brennmaterial. Heizvorrichtungen (Pat.) *T. D. Eagles* 773. Heizvorrichtung zum Verdampfen von Salzsoolen (Pat.) *W. Bull* 1552.
- Helenin *J. Kallen* 1506.
- Heptan. Aethyl-Amyl *H. Grimshaw* 74. Steinöl-Heptan *C. Schorlemmer* ebend.
- Heptyl. Heptylalkohol, Heptylsäure *H. Grimshaw* und *C. Schorlemmer* 596.
- Hesperiden. Einwirkung v. Schwefelsäure und Brom, Oxydation *Wright* 148.
- Hexaverbindungen, s. d. einfach. Verbindungen.
- Hexylalkohol und Derivate *Friedel* und *Silva* 70.
- Hilan-Hilan-Essenz *H. Gal* 824.
- Hippursäureausscheidung *Wildt* 1410.
- Hohöfen, Erhitzung des Windes derselben *Soc. mét. pour l'exploit. des procéd.* *Ponsard* 1421.
- Holz. Holzstaub als Substitut für Holz, Pappdeckel u. s. w. *L. A. und J. Brode* 205.
- Holzgeist, Ermittlung des Methylalkoholgehalts im käuflichen *G. Krell* 1810.
- Hydantoïn. Methylhydantoïn *H. Huppert* 1278.
- Hydrate einbasisch. Säuren *A. Geuther* 403, *Heminger* 605.
- Hydroverbindungen, s. auch d. einfach. Verbindungen.
- Hydrobenzamid, Constitution und Umwandlung in Amarin *Borodin* 1263.
- Hydrobenzoïn, Constitution *Br. Radziwowski* 491.
- Hydrocarpol, *A. C. Oudemans jun.* 1125.
- Hydrochinon, Constitution *Th. Petersen* 376. Phialeïn des Hydrochinons *F. Grün* 506. Einwirkung von Phosphoroxchlorid auf Trichlorhydrochinonsulfosäure *H. Schiff* 759.
- Hydrocörrullignon. *C. Liebermann* 382. Acetylhydrocörrullignon *ders.* ebend. Benzoylhydrocörrullignon *ders.* ebend. Einwirkung von H J und H Cl auf Hydrocörrullignon *ders.* 383.
- Hydronaphtochinon aus Bichlor-naphthdenglycol *E. Grimaux* 34. 267.
- Hydroxamsäure. Benz-, Dibenz-, Anis-, Dianishydroxamsäure *Lossen* 1392 ff.
- Hydroxylamin. Benzoylanisylhydroxylamin *Lossen* 1393.
- Hyposulfate. Circularpolarisation u. Krystallform einiger Hyposulf. *Bichat* 1315.

I.

- Indigo. Verbesserungen bei der Anwendung des Ind. in Färbereien und Druckereien (Pat.) *Schützenberger* und *Lalande* 40. Extrahierung d. Ind. (Pat.) *C. W. Smith* 1476. Verbesserungen in der Indigofärberei (Pat.) *Scala* 1560.
- Insecten, chemisches Mittel zur Zerstörung derselben (Pat.) *Doré* 1562.
- Invertzucker, Verhalt. gegen Kaliummanganat *N. Borodulin* 1207.

Isäthionsäure. Salse der Isäthions. *Max Müller* 280. Isäthions. *Th. v. Purgold* 503. Chlorisäthions. *ders.* ebend. Bequeme Darstellung d. Isäthions. *Max Müller* 1081.
Isoverbindungen, s. die Verbindungen selbst.
Isollmatórial (Pat.) *H. Highton* 976.
Isomerie. Ueber Isomer. *Armstrong* 681.
Isomorphie, krystallographische, Bedeutung und Bezug auf optische Eigenschaften *H. Topsøe* u. *C. Christiansen* 1471.

J.

Jeffersonit. Eigenschaften und Analyse *F. Pisani* 145.
Jodverbindungen, s. die ursprüngl. Verbindungen.
Jod. Ueber einige Jodsubstitutionsproducte *P. Weselky* 176. Bestimmung des Jods in Anilinfarbstoffen *Niatycki* 264. Jodwasserstoff, Absorptionswärme *Berthelot* 452. Jodkalium, Gewinnung (Pat.) *E. Sonstadt* 628. Monochlorjod *J. B. Hanney* 770. Einwirkung von schweflig. Säure u. von Natriumsulfid auf Jodblei *A. Michaelis* und *G. Köthe* 999.
Jodsäure. Bildungswärme, Lösungswärme, Neutralisationswärme, Basicität der Jods. *J. Thomsen* 431 ff. Nachweis d. Jods. *Jacquemin* 1135.
Johannisbrodbaum, Verwerthung d. Blätter und Früchte desselben (Pat.) *Digeon* 1480.
Jute, Behandlung (Pat.) *F. W. Luu-son* 77.

K.

Kaffee. Verwerthung des Kaffeestrauches (Pat.) *J. J. Grinlinton* 150. Kaffee- u. Theeauszug (Pat.) *J. Warry* 685. Kaffeetabletten (Pat.) *Doyen* 1475.
Kali. Auflösungswärme des Kalihydrats *Berthelot* 622. Kali- u. Natronberei- (Pat.) *Bachet* 762.

Kalium. Verbindg. v. Chlorkalium m. Zucker *Violette* 265, *Maumens* 267. Einw. d. Kaliumhydrosulfids, Jodkaliums, Kaliumchromats u. Kaliumferri- cyanids auf andere Salse *J. Myers* 440. Dampfdichte des Kaliums *J. Dewar* u. *W. Dittmar* 572. Kaliumhyposulfat *Bichat* 1815.

Kalk, s. u. Calcium.

Karakin *W. Skey* 627.

Kararfvet. Neues Mineral von Kar. *Radominski* 1557.

Kastanienbaumholz, Verwendung (Pat.) *Landes* 1478.

Kattendruck (Pat.) *F. A. Gatty* 87, 977.

Kautschuk. Verbesserungen bei der Verarbeitung von Kautsch. (Pat.) *Mackintosh* u. *Bogget* 41. Bindemittel für vulkanisirten Kautsch. (Pat.) *H. Myers* 976.

Ketone. Synthese d. α -Naphthylphenylketons aus Chlorbenzoyl und Naphthalin *S. Grucarevic* u. *V. Merz* 60. Ueber Bildung u. Zersetzung der Ketone *W. Stüdel* 178. Dinitrodiphenylketon *ders.* 180. Zersetzung der Ketone beim Erhitzen *ders.* 189. Neue Methode zur Darstellung von Ketonen *C. Engler* und *A. Leist* 257. Tolyphenylketon *Kollarits* und *Merz* 448. Dinaphthylketone *diesslb.* ebend. Benzoylbenzylketon (s. auch Desoxybenzoin) *Br. Radziszewski* 490. Propylphenylketon, Oxydationsprodukte und Derivate *Ernst Schmidt* u. *E. Fieberg* 498. Ketone a. aromatischen Säuren und Kohlenwasserstoffen *M. Kollarits* und *V. Merz* 536. Diphenylketon *diesslb.* ebend. Tolyphenylketon *diesslb.* 538 α - und β -Naphthylphenylketon *diesslb.* 541. Dinaphthylketon *diesslb.* 543 ff. Cymylphenylketon *diesslb.* 546. Chlor-, Bromdiphenylketon *diesslb.* 547. Dibenzylketon, Oxydationsprodukte *A. Popoff* 560. Propylphenylketon, Oxydationsprodukte *ders.* ebend. Einwirkung von Ammoniak

- und seiner Abkömmlinge auf die Ketone bei Gegenwart von wasserentziehenden Substanzen *C. Engler* und *H. Heine* 638. Paratolylphenylketon *Br. Radziszewski* 810. Tolyphenylketon *Plascuda* und *Th. Zincke* 908. α -Naphthylphenylketon, α - β -Dinaphthylketon *Grucarevic* und *Merz* 966. Aethylphenylketon, Nitro-, Amidoäthylphenylketon *Th. D. Barry* 1006. Diphenylketonsulfosäure, Chlorid der Diphenylketondisulfosäure, Diphenylketonsulfhydrat *J. Beckmann* 1112. Ketone aus aromatisch. Kohlenwasserstoffen und Säurechloriden *Grucarevic* und *Merz* 1238. α -Naphthylphenylketon *dieselb.* 1238 ff. Synthese des α -Naphthylphenylketons, Verh. gegen Natronkalk *dieselb.* 1246. β -Naphthylphenylketon, Synthese *dieselb.* 1238 ff. Verhalten des β -Naphthylphenylketons gegen Natronkalk *dieselb.* 1247. α - und β -Dinaphthylketon *dieselb.* 1241. Verhalten gegen Natronkalk *dieselb.* 1247. Diphenylketon, Tolyphenylketon *dieselb.* 1243. Cymylphenylketon *dieselb.* 1244. Oxydationsprodukte des Diparatolylketons *Fuchs* 1255. Dipseudopropylketon u. Phenylpseudopropylketon, Synthese und Oxydationsprodukte *A. Popoff* 1255. Reduction des Diphenylketons *Stüdel* 1401.
- Kiesel**, s. auch Silicium.
- Kieselfluorwasserstoffsäure**, Herstellung von Gefässen für dieselbe (Pat.) *Faure* und *Kessler* 40.
- Kieselsäure**. Anwendung d. Kieselsäure und Magnesia bei Bereitung von Mineralsalzen (Pat.) *Basset* 766. Kieselsäurepropyläther, Monochlorhydrin, Dichlorhydrin des Kieselsäurepropyläthers *Cahours* 821. Strukturformeln von Cl- und Fl-haltigen Silicaten *Schafarik* 1383. Kieselsäurebestimmung durch die Destillationsmethode *Flight* und *S. Maskelyne* 1414. Kieselsäurebutyläther *A. Cahours* 1557.
- Bereitung und Anwendung gallertartiger Kiesels. (Pat.) *Maussier* 1563.
- Klären** von Bier (Pat.) *W. Garton* 456.
- Kleister**, Anwendung des vegetabilischen (Pat.) *Delatre* und *Sohn* 39.
- Knallgas**, Darstellung von reinem *J. Böhm* 551.
- Knallsäure**, Constitution *C. Wurster* 1396.
- Knallsilber** *R. Böttger* 1393.
- Knochenkohle**, Anwendung und Wiederbelebung (Pat.) *Marguerite* 43.
- Kobalt**. Trennung des Kobalts vom Nickel *N. Davies* 75. Kobaltbasen *W. Gibbs* 830.
- Kochsalzgewinnung** (Pat.) *W. Hammer* 78.
- Kohle**, Absorption von Chlor durch dieselbe *Melsen* 69.
- Kohlenoxyd**, Absorption durch Eisensorten *Troost* und *Hautefeuille* 266.
- Kohlensäure**. Einwirkung der Electricität auf ein Gemenge von Kohlens. mit Methan *P.* und *A. Thenard* 266. Volumetrische Bestimmung d. Kohlens. *Houzeau* 568. Chlorkohlensäuremethyläther *V. Meyer* und *C. Wurster* 965. Chlorkohlensäurepropyläther, Kohlensäurepropyläther *H. Römer* 1102. Carbonate aus Sulfaten in der Kälte (Pat.) *Pongowski* 1140. Darstellung alkalisch. Bi- und Sesquicarbonats (Pat.) *W. Gossage* 1204. Zersetzung der Kohlens. d. Pflanzen *K. Timirasow* 1212. Kohlensäurepropyläther *A. Cahours* 1266. Reduction von Kohlens. zu Kohlenoxyd durch Eisenphosphat *Horsford* 1390. Absorption der Kohlens. durch Salzlösungen *Setschenow* 1461.
- Kohlenstoff**. Verhalten gegen nascent. Wasserstoff *F. H. Williams* 834. Spec. Wärme des Kohlenstoffs in Verbindungen *H. F. Weber* 1388.
- Kohlenstoffverbindungen**. Directe Bestimmung der Bestandtheile derselben durch eine Verbrennung *A. Mitscherlich* 1000.

- Kohlenwasserstoffe.** Aus comprimiertem Leuchtgas gewonnene Kohlenwasserst. *E. Caventon* 70. Eine neue Reihe aromatischer Kohlenwasserst. *Th. Zincke* 119. Beim Durchleiten v. Petroleumdampf durch glühende Röhren gewonnene Kohlenwasserst. *Frunier* 72. Ein Kohlenwasserst. aus Pflanzenfetten *J. König* und *J. Kiesow* 500. Gewinnung von Kohlenwasserst. (Pat.) *J. C. Sellars* 576, *Young* 764. Oxydation von Kohlenwasserst. mit glühender Platinspirale *J. Coquillion* 1264. Ein neuer Kohlenwasserstoff aus den höchst siedenden Antheilen des Steinkohlentheers *P. Rasenack* 1401. Apparat zur Sättigung von Luft mit Kohlenwasserst. (Pat.) *Jungling* 1480.
- Korksäure.** Synthese des Korksäureäthylesters *C. Hell* 31.
- Kornfrucht,** Behandlung (Pat.) *J. H. Johnson* 1141.
- Kraft,** Entwicklung mechanischer (Pat.) *T. N. Palmer* 685.
- Kreatin.** Isokreatin *H. Salkowski* 535.
- Kresol.** Kresolderivate *R. Biedermann* 325. Monochlorkresol *derselb.* 326. Kresolsulfosäure *derselb.* ebend. Steinkohlentheerkresol, Kresolsulfosäuren, Nitrokresolsulfosäuren, Dibromnitrokresole, Dinitrokresole, Dinitrokresolsulfosäure, Bromdinitrokresol *Armstrong* und *Field* 973. Sulfokresolsäure *Limpricht* 1010. Parakresol *A. C. Oudemans jun.* 1125.
- Kresotinsäure** *R. Biedermann* und *W. A. Pike* 323. Kresotinsäuremethyläther *derselb.* 324. Kresotinamid *derselb.* 325.
- Kresyl.** Dikresylamin *Ch. Girard* 1316.
- Krystallographisch-optische** Untersuchungen *H. Topsøe* u. *C. Christiansen* 1471.
- Krystallwasser,** Beziehungen zwischen demselben und der Löslichkeit der Salze *A. Scherbatschew* 1459.
- Kupfer.** Volumetrische Kupferbestimmung *Schützenberger* und *Riesler* 71. Bildung von Schwefelkupferkrystallen durch Einwirkung v. Schwefelkohlenstoff und Ammoniak auf Kupfer *N. Davies* 75. Reinigung v. Kupfer (Pat.) *J. W. Zenger* 629. 1420. Verhalten des Kupfers zu Ammoniumsulfureten *K. Heumann* 748. Kupferniederschläge, Behandlung (Pat.) *J. H. Dennis* 1427.
- Kyaphenia Kollarite** und *Menz* 548.

L.

- Lactylharnstoff** *F. Urech* 1114.
- Lanarkit** *Maskelyne* u. *Flight* 1473.
- Lanthan,** Atomgewicht *Mendelejew* 558.
- Laterna magica** als Unterrichtshilfsmittel in chemisch-physikalischen Vorlesungen *H. Vogel* 1345.
- Laugen.** Behandlung der erschöpften Laug. von der Papierfabrication (Pat.) *Sinclair* 1561.
- Lebensmittel-Conservirung,** siehe u. Conservirung.
- Leder.** Lederfabrication (Pat.) *B. Hunt* 38. Substitut für Leder (Pat.) *T. Don* und *R. A. Wright* 459. Behandlung von Leder (Pat.) *T. J. Denne* und *A. Hentschel* 978. Nachahmung von Leder (Pat.) *Funkhouser, Brown* und *Bouvier* 1273. Ledergerben s. u. Gerben.
- Leuchtgas,** s. u. Gas.
- Leucorosolsäure** *Gräbe* u. *H. Caro* 1390.
- Lilafärben** von Baumwolle (Pat.) *Sauvage* 1479.
- Linnenreinigungsmittel** (Pat.) *C. Viel* 1140.
- Liqueure,** kohlen-saure (Pat.) *J. H. Johnson* 459.
- Lithium,** Spectrum *Lecoq de Boisbaudran* 1418.
- Lithofracteur** (Pat.) *J. A. Froitzheim* 1322.
- Lithoidale** Farbencoloration (Pat.) *J. W. Gray* 771.

Luft. Apparat für heisse Luft (Pat.) *Hypersiel* 48.
Luftbad *Sprengel* 271.
Luftheizung (Pat.) *B. J. B. Mills* 1141.

M.

- Magnesium.** Magnesiassaccharat *R. Benedikt* 414 und 415. Anwendung der Magnesia und Kieselsäure bei Bereitung von Mineralsalzen (Pat.) *Basset* 766. Bereitung von Magnesiumsalzen (Pat.) *Freydier-Dubreuil* 1270.
- Maleinsäure.** Oxymaleinsäure aus Kaliumbrommaleat *E. Bourgois* 678. Brommaleins. *Franchimont* 768, *E. Bourgois* 825. Oxymaleins. *ders.* ebend.
- Malonsäure.** Aethylmalons., Salse *Tupoleff* 1256.
- Malzbereitung** (Pat.) *Band* 761.
- Mangan.** Bestimmung des Mang. in Eisen *P. Pichard* 84. Umsetzung des Mangansulfats mit Natriumcarbonat *Joulin* 266. Dissociation des Mangancarbonats *ders.* 969.
- Mannit.** Mannit in Schwämmen *A. Müntz* 451. Rotationsvermögen von Mannitderivaten *Houcharat* 968. Rotationsvermögen des Mannits *Vignon* 1418, *Bichat* ebend.
- Matezit** *A. Girard* 1814.
- Matezodambose** *A. Girard* 1814.
- Melamin.** Trimethylmelamin *E. Baumann* 1878.
- Mesityl.** Mesityloxyd d. Acetocinnamons *C. Engler* und *A. Leist* 256.
- Mesitylen.** Mesitylenchinon, Mesitylenchinhydrat *Fittig* 1899.
- Mesocamphersäure,** Bemerkungen über dieselbe *F. Wreden* 565.
- Metaverbindungen,** s. d. Verbindungen selbst.
- Metalle.** Trennung der Met. von den Erzen (Pat.) *G. Holcroft* und *J. F. Lackersteen* 686. Metallspectra *Lecoq de Boisbaudran* 1813. Spectra von Metalllegirungen *N. Lockyer* 1426.
- Metapectinsäure,** s. Arabinsäure.
- Meteoriten,** chemische Beschaffenheit *Tschermak* 674.
- Methan.** Einwirkung der Elektrizität auf ein Gemenge von Kohlensäure und Methan *P. u. A. Thénard* 266. Synthese des Diphenylmethans *V. Meyer* und *C. Wurster* 968. Oxymethanmono- und Disulfonsäure *Max Müller* 1032. Diphenylmethan *Stüdel* 1401.
- Methanthren** *A. C. Oudemans jun.* 1125.
- Methanthrol** *A. C. Oudemans jun.* 1127.
- Methyl.** Ueber Versuche zur Darstellung der Methyläthylsigs. *C. Hell* 28. Gegenwart von Methylamin im käuflich. Methylalkohol *Lorin* 84. Verhalten von Methylalkohol gegen Benzol und Schwefelsäure *A. Baeyer* 224. Methylphenylketon aus Bittermandelöl und Methylalkohol *C. Engler* und *A. Leist* 258. Methylpropylphosphin *A. W. Hofmann* 299. Methyltributylphosphoniumjodid *ders.* 300. Methyläthylpropylbutylphosphoniumjodid *ders.* 301. Methylphosphinsäurechlorid *ders.* 306. Dimethylphosphinsäurechlorid *ders.* 307. Sulfosäuren der Methylaniline *G. A. Smyth* 344. Die violett. Farbenabkömmlinge der Methylaniline *A. W. Hofmann* 352. Oxydat. des Dimethylanilins mit Kaliumchlorat u. Kupfervitriol, mit Kupfernitrat und Kochsalz *ders.* 357. Methylhydrat des Trimethylrosanilins *ders.* 358. Jodmethylat d. Trimethylrosanilins *ders.* 359. Methylpicrat des Trimethylrosanilins *ders.* 360. Leukoverbindung, dem Methylhydrat des Trimethylrosanilins entsprechend *ders.* ebend. Untersuchung einiger fabrikmäss. gewonnener Methylviolette *ders.* 366. Quadrimethylirtes Anilin *L. Sesemann* 446. Bemerkungen zur

- Darstellung des Trimethylcarbinols *A. Butlerow* 561. Darstellung von Methyljodür *ders.* ebend. Trimethylbenzbetaïn *P. Griess* 586. Dimethylamidobenzoësäuremethyläther *derselb.* 587. Dimethylamidobenzoësäure *ders.* ebend. Trimethylämbetaïn *derselb.* ebend. Dimethylamidoanissäuremethyläther *ders.* 588. Methylalkohol durch Destillation von Calciumformiat *Friedel* und *Silva* 624. Industriell bereitetes Dimethylanilin frei von Methyltoluidin *Ch. Lauth* 677. Methylchloracetol *Reboul* 681. Monochloracetat d. Methyls *L. Henry* 742. Chlorkohlensäuremethyläther *V. Meyer* und *C. Wurster* 965. Pinakon des Methylpropylketons, secundärer Alkohol desselben *A. Emmerling* und *C. Engler* 1005. Zinkmethyl *A. Ladenburg* 1029. Bisulfomethylschwefelsäure *Max Müller* 1084. Cholsäuremethyläther *F. Baumstark* 1186. Bromid des Trimethylcarbinols aus Isobutylbromid *Elkstoff* 1259. Bildung von Trimethylamin bei trockner Destillation des Holzes *Vincent* 1269. Methylhydantoin *H. Huppert* 1278. Methyloxysulfobenzid, Dibrom-, Dinitro-, Diamidomethyloxysulfobenzid *J. Annenheim* 1306. Ermittlung des Methylalkoholgehalts im käuflichen Holzgeist *G. Krell* 1310. Trimethylmelamin *E. Baumann* 1373. Verbindung von Methylsulfid mit Bromessigsäure *Crum-Brown* 1384. Dimethylstilben, Dimethylstilbenbromid *G. Goldschmidt* und *E. Hepp* 1504. Dimethyltolen *diesselb.* 1505.
- Methylal, Verhalten gegen Schwefelsäure *A. Baeyer* 221.
- Methylen. Chloracetat d. Methylens *L. Henry* 739. Diacetat d. Methylens *ders.* 741. Methylenanilingrün *Appenzeller* 965.
- Mikroskop für Beobachtung magnetischer und elektrischer Vorgänge *P. Braham* 75.
- Milch. Gerinnen d. Milch *A. Béchamp* 451. Condensationsapparat für Milch (Pat.) *R. B. Stephens* 977.
- Milchsäure. Jodmilchsäure *Glinzky* 1256. Aethylenmilchsäure *Wislicenus* 1396.
- Mineralöle, Reinigung (Pat.) *M. Benson* 204. Mineralöle von *Buzière-la-Grue* und *Corderre J. Joffre* 767.
- Mineralsalze. Anwendung der Magnesia und Kieselensäure bei Darstellung von Mineralsalzen (Pat.) *Basset* 766.
- Mischapparat für Lösungen bei Luftabschluss *Gscheidler* 1403.
- Moleculargewicht der Gase, Beziehungen mit der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalls in denselben *C. Bender* 665.
- Molybdän. Chloride des Molybd. *L. P. Liechti* und *B. Kamps* 991. Zur Kenntniss des Molybd., Molybdänbromür und Derivate *A. Atterberg* 1464.
- Montebrasit *Descloiseaux* 197.
- Morphin. Morphinbasen *Wright* 269. Reactionen von Morphinderivaten *Mayer* und *Wright* 828.
- Mucosäure, Structur *F. Meilly* 246.
- Muskatöl, Destillationsproducte *Wright* 149.
- Mycmelinsäure, Oxydation *E. Mulder* 1015.
- Myristicen, Bestandtheile, Wärmeentwicklung mit Schwefelsäure und Brom, Oxydation *Wright* 149 ff.

N.

- Naphtalin. Synthese des Naphtal. aus Phenylbutylenbromid *B. Aronheim* 67. Verhalten des Naphtal. gegen Chloral und Schwefelsäure *J. Grabowski* 224. Krystallographische Untersuchungen über Naphtalinderivate *C. Hintze* 593. Trinitronaphtaline *F. Beilstein* und *A. Kuhlberg* 647. Acetylnaphtalin *A. Behr* u. *W. A. van Dorp* 753. Die isomeren α - und β -Derivate des Naphtalins *A.*

- Dittler* und *C. Liebermann* 945. Nitronaphtalin, Diamidonaphtalin *dieselb.* 948. α -Cyannaphtalin *W. Weith* 967.
- Naphtalsäure *A. Behr* und *W. A. van Dorp* 60.
- Naphtochinon. Hydronaphtochinon aus Bichlornaphtaldrenglycol *E. Grimaux* 54. 267. Constitution des Naphtochinons *Th. Petersen* 402. Naphtochinon und Hydronaphtochinon *A. Dittler* und *C. Liebermann* 950.
- Naphtoëssäure, Darstellung *O. Witt* 448.
- Naphtol. α -Naphtol aus Bichlornaphtaldrenglycol *E. Grimaux* 34. Umwandlung des Naphtylamins in Nitronaphtol *G. Andreoni* und *R. Biedermann* 342. Verhalten von α -Naphtol gegen Pyromellithsäure, Pyromellithintetra- α -naphtolanhydrid, α - und β -Pyromellithin- α -naphtolhemianhydrid, γ -Pyromellithintetra- α -naphtolhemianhydrid, Tri- α -naphtolpyromellithinsäure, Tri- α -naphtolhemianhydridpyromellithinsäure *J. Grabowski* 1065 ff. Nitronaphtol, Salze desselben, Bibromnaphtol, Bibromnitronaphtol, Reducionsprodukte des Nitronaphtols *R. Biedermann* 1118. Verhalten d. isomeren Naphtols gegen Eisenchlorid *Dianin* 1252.
- Naphtoyl. β -Chlornaphtoyl *Grucarevic* und *Merz* 1242.
- Naphtyl. Einwirkung des Oxalsäureäthyläthers auf Naphtylamin *M. Ballo* 247 ff. Naphtyloxaminsaures Naphtylamin, Naphtyloxaminsäureäthyläther *ders.* 248. Naphtyloxaminsäure *ders.* 249. Salze der Naphtyloxaminsäure *ders.* 249 und 250. Neutrales oxalsaures Naphtylamin *ders.* 250. Umwandlung des Naphtylamins in Nitronaphtol *G. Andreoni* u. *R. Biedermann* 342. Mononitroacetnaphtylamin *dieselb.* ebend. Dinaphtylketone *Kollarits* und *Merz* 446. 543. Naphtylphenylmethan *Ch. Froté* 451. α - u. β -Naphtylphenylketon *Kollarits* und *Merz* 541. Chloracetylnaphtylamin *Tommasi* 679. Farben aus Naphtylamin (Pat.) *F. Lamy fils* 685. Nitronaphtylamin *A. Dittler* und *C. Liebermann* 947. Dinitroamidodinaphtylamid *dieselb.* 948. Amidoacetnaphtylamin *dieselb.* ebend. α -Naphtylphenylketon, α - β -Dinaphtylketon *Grucarevic* und *Merz* 966. Benzoylnaphtylamin *Ch. Froté* und *D. Tommasi* 971. Einwirkung von Aldehyden auf Naphtylamin *G. Papsogli* 1202. α - und β -Naphtylphenylketon *Grucarevic* und *Merz* 1238 ff. Verhalten des α - und β -Naphtylphenylketons gegen Natronkalk *dieselb.* 1247. α - und β -Dinaphtylketon *dieselb.* 1241. Verhalten des α - und β -Dinaphtylketons gegen Natronkalk *dieselb.* 1247.
- Naphtylen. Naphtylendiamin *A. Dittler* und *C. Liebermann* 948.
- Narcein, salzsaures *Wright* 1551.
- Natrium. Doppelzersetzung zwischen Natriumcarbonat u. Mangan-, Nickel-, Kobalt- und Silbersalzen *Joulin* 72. 266. Bestimmung kleiner Natriummengen mit d. Spectroscop *J. Champion, Pellet* u. *Grenier* 458. Natriumsulfat, Bereitung (Pat.) *Hargreaver* und *Robinson* 761. Gewinnung von Natriumbicarbonat mittelst Ammoniak (Pat.) *Boulouvard* 764. Darstellung von Natriumcarbonat und Natriumbicarbonat (Pat.) *E. Solvay* 1328. 1480. Bereitung von Natriumcarbonat (Pat.) *Prache* 1420. Natriumäthylat, Verhalten beim Erhitzen *V. Merz* und *W. Weith* 1517.
- Natronhydrat, Auflösungswärme *Berthelot* 623. Natron- und Kalibereitung (Pat.) *Baillot* 762.
- Naturforscherversammlung. Bericht über die russische Naturforscherversammlung *V. v. Richter* 1249, über die deutsche *W. Flight, A. Mayer, Michaelis* und *Oppenheim* 1387.
- Nekrologe. N. auf *H. L. Buff* — *Kr.* 688. N. auf *Franz Schukz* 775. N. auf

- Gustav Ross* — *C. Rammelsberg* 1578.
 N. auf *J. Fr. H. Ludwig* — *A. Geuther*
 1578. N. auf *C. A. T. Knop* — *A.*
Paalow 1581. N. auf *G. Merck* —
A. W. Hofmann 1582. N. auf *H.*
Bence Jones — *E. du Bois-Reymond*
 1585. N. auf *Grace Calvert* — *E. Sell*
 1587. N. auf *B. F. Duppa* — *ders.*
 1588.
- Nickel. Uebersehen von Metallen
 mit Nickel (Pat.) *Martin u. Delamotte*
 1317. Vernickelung (Pat.) *Unwin*
 1480. Eine neue Phosphornickel-
 verbindung Ni_4P_3 *Schenk* 1551.
- Niederschläge, schwarze metallische
Gladstone 1368.
- Nitrate, s. u. Salpetersäure.
- Nitroverbindungen, s. die ursprüngl.
 Verbindungen.
- Nitrogruppe, Constitution *V. Meyer*
 1498.
- Nitrosäuren *V. Meyer* 1495.
- Nitroverbindungen der Fettreihe
V. Meyer und *C. Wurster* 94. 1168,
V. Meyer 1492.
- Normallösung zur Anfertigung der
Beaume'schen Aräometer *Berthelot,*
Coulier, d'Almeida 1314.
- Normalmünzplatten der englischen
 Münze *W. C. Roberts* 1548.
- O.**
- Oel. Gewinnung von Oel aus Pflanzen-
 stoffen (Pat.) *B. J. B. Mills* 685.
 Behandlung von Oelrückständen (Pat.)
Pancardy 761. Läutern und Ent-
 färben der Oele (Pat.) *Beau u. Com-*
maille 1318.
- Oelen von Garnen und Zeugen (Pat.)
N. Lloyd und *R. E. Green* 684.
- Oenanthol, ein Polymeres desselben
A. Borodin 982.
- Oenanthylsäure, Darstellung, Eigen-
 schaften, Identität mit Heptylsäure
 aus Heptan u. primär. Heptylalkohol
C. Schorlemmer 58, *H. Grimshaw* u.
C. Schorlemmer 596. Oenanthylsäure-
 äthyläther *ders.* 596.
- Ofen für Einäscherung von Vaseo (Pat.)
Morio und le Globeo 156. Back-
 ofen (Pat.) *W. R. Lake* 272.
- Oleïn, Gewinnung aus Thier- und
 Pflanzensfetten (Pat.) *W. R. Lake* 686.
- Opium. Ueber Opiumbasen *Wright*
 268.
- Orawicza. Analyse eines Minerals
 von *Or. J. V. Janowski* 1454.
- Orcin. Amidodiimidocoin und Salze
Stenhouse 75. Pentachlorocoin *ders.*
 574.
- Orthoverbindungen, s. die Verbin-
 dungen selbst.
- Oxalsäure. Einwirkung des Oxal-
 säureäthyläthers auf Naphtylamin *M.*
Ballo 247 ff. Ueberführung von Di-
 äthoxala. in Diäthyleessigs. *St. Drob-*
jasgin 1175. Zersetzung des äthyl-
 oxala. Kaliums durch Hitze *Elketo*
 1259. Oxalsäurepropyläther *A. Ca-*
hours 1266. Optische Eigenschaften
 des Kalium-Calcium-Chromoxalats
W. N. Hartley 1425. Oxalsäure-
 butyläther. *A. Cahours* 1557.
- Oxyverbindungen, s. die einfach-
 Verbindungen.
- Ozon. Einwirkung d. Ozons auf Ben-
 zol, Aethylen, Methan *Houzeau* und
Renard 267. Untersuchungen über
 das Ozon *Böke* 439. Einwirkung
 von Ozon auf Pyrogallol *ders.* 486.
 Verhalten des Ozons zum Wasser
C. Rammelsberg 603, *L. Carus* 806,
E. Schöne 1224. Verbessert-r Ozon-
 erzeuger *T. Wills* 769.
- P.**
- Packmaterial, wasserdichtes (Pat.)
J. Witty 773, *J. A. Turner* und *G.*
Davies 1322.
- Papierfabrication, (Pat.) *T. Lowe*
 459, *W. R. Lake* 577, *Ungerer* 764,
E. A. Couper 975. *C. Duff* 976, *R.*
C. Menzies 1206, *Dorville* 1270, *Herpe*
 1316, *Knab, le Batteux, de la Porte*
 und *Depoison* 1422, *R. Irvine* und
J. Mackintosh 1427, *W. Riddell* 1428,

- T. Gray* 1476, *R. Mo. Parlans* 1476, *Aussedat* 1561.
- Pappelknospen, einige Bestandtheile derselben *J. Piccard* 890. 1160.
- Pappelöl, ätherisches *J. Piccard* 890.
- Paraverbindungen, s. die Verbindungen selbst.
- Parabansäure, Salze, Constitution *N. Menschutkin* 196. Reduction der Parabans. mit Jodwasserstoffsäure *E. Mulder* 1015.
- Paraffin. Reinigung der Paraffinöle (Pat.) *J. Young* 77. Erhöhte Ausbeute bei Gewinnung von Paraffinölen ders. ebend. Reinigung des Paraffins *R. M. Letchford* und *W. B. Nation* 278, *E. Meldrum* 457.
- Patente. Feuerfestes Material *P. H. H. Nickson* 37. Behandl. alaubaltigen Thonschiefers *S. W. Riche* 37. Reinigung von Roheisen *J. Henderson* 37. Künstliches Feuermaterial *W. H. und E. Cory* 37. Reinigung von Roheisen *W. Dingley* 37. Kattendruck *F. A. Gatty* 37. Plastisches Material für architektonische Ornamente *J. Rust* 38. Gewinn. alkal. Sulfate u. von Chlor *E. Königs* 38. Lederfabrikation *B. Hunt* 38. Feineisen- u. Stahlfabrication *R. Elsdon* 38. Sammlung von Excrementen *W. C. Sillar, R. G. Sillar* u. *Ch. Rawson* 38. Behandlung verdünnten Chlores *W. Weldon* 39. Putzflüssigkeit *Meunier* 39. Gelb. Blutlaugensalz *Deiss* 39. Vegetabilischer Kleister *Delattre, Vater* u. *Soha*, 39. Kalk für Zuckerfabrication *Dervaux-Ibled* 39. Schiffsfirnis *Mourey* 40. Indigo-Verwendg. *Schützenberger* und *de Lalande* 40. Transportgefäße für Flüssigkeiten *Faure* u. *Kessler* 40. Conservirung v. Gemüse *Georges* 40. Entfärben v. Zinkweiss *Aubé* 40. Lösung der benzoësauren Salze in Fettstoffen *Godin* 41. Gefährloses Sprengpulver *Oller* 41. Verarb. v. Cloakenwässern *Vassard* 41. Verarb. v. Caoutchouc *Makintosh* u. *Bogget* 41. Weissblech *Morewood* 41. Flüsse zum Löthen *Gaudin* 41. Unterseelischer Ueberzug *Ginié* 42. Platinbronce *Hellon* 42. Härtung d. Fettkörper *Lionnet, Vater* u. *Sohn*, 42. Unterchlorige Säure *Demailly* 42. Anwendung und Wiederbelebung von Knochenkohle *Marguerite* 43. Luftheizung *Hypersiel* 43. Schmelzöfen *Wilson* 43. Erhitzen der Schmelzöfen *Hausew* 43. Fabrication von Eisen und Stahl *Larkin, Leighton* u. *White* 43. Eisen- u. Stahlbereitung *Sellers* 43. Feuerfeste Steine *Compagnie des fonderies et forges de Terre-Noire, la Voulte et Besèges* 44. Wasserdichte Composition *S. T. Vanal* 77. Reinigung v. Paraffinölen *J. Young* 77. Gewinnung von Kohlenwasserstoffen (Paraffinölen) *J. Young* 77. Rostschutz für Eisen *G. H. Smith* 77. Behandlung von Jute *F. W. Lawton* 77. Kochsalzgewinnung *W. Hantner* 78. Darstellung v. Phosphaten *J. W. Perkins* 78. Ausschmelzen v. Erzen *E. Powers* 78. Sprengpulver *J. P. R. Poch* 78. Behandlg. v. Cloakenstoffen *R. Blackburn* 78. Behandlg. saccharinischer Flüssigkeiten *W. R. Lake* 78. Eisen- u. Stahlbereitung *C. D. Abel* 79. Wiedergewinnung v. Fett *J. C. Lee* 150. Behandlg. von Gusseisen *A. F. Andrews* 150. Darstellung v. Aluminium *J. Garnier* 150. Coffeingewinnung *J. J. Grinlinton* 150. Reinigung von Leuchtgas *R. H. Patterson* 150. Pech-Destillation *E. F. R. Lucas* 151. Sprengmittel *E. Matteen* 151. Darst. v. Leuchtgas *T. J. Smith* 151. Pflastermaterial *S. Gregg* und *D. Evans* 151. Künstlicher Dünger *W. J. Lockyer* 151. Dampfkessel-Alarm *J. C. Newburn* 151. Verdampfungs-Gefäße *R. A. Robertson* 152. Pflastermaterial *F. S. Thomas* 152. Zinkgewinnung *J. Russel* und *W. R. Hutton* 152. Künstliches Brennmaterial *J. Barnatt* u. *W. Vokins*

152. Traubenzuckersyrup und fester Traubenzucker *Marguerite* 152. Ammoniumsulfat aus Harn *Stephens* 153. Zuckerklärunq beim Raffinieren *Blanchard, Bang u. Provost* 153. Fabrication von Kallum- u. Natrium. fat, Salzsäure und Chlor *Königs u. Anderson* 153. Galvanisirung gravirter Platten *Tavernier* 153. Bereitg. von Cementstahl und weichem Gusseisen (Fonte malléable) *Tilderley* 153. Fabrication v. Gusseisen, Stahl u. Eisen *Société métallurgique pour l'exploitation des procédés Ponsard* 153. Phosphor. Ammoniak-Magnesium Carbonates, Sohn u. Rouf 154. Anthracenbereitung *Fenner und Vermaun* 154. Zuckerraffinirung *Schäpfer u. Budenberg* 154. Porzellanfarben in Teigform *Dumas* 154. Farbstoffextraction *Bordone* 154. Retorten *Charavel* 154. Phosphate *Freydier-Dubreul* 155. Zuckergewinnung *Freydier-Dubreul* 155. Ofen für Vaseo *Mario u. le Globeo* 155. Farbendruck auf Tuch *Chiffrey* 155. Calciumsuperphosphat *Tannér* 155. Dünger- u. Pottaschebereitung *Crespel u. Bocquet* 156. Verwendg. v. Coakstaub u. Kohlen Schlamm *Rémond u. Dutreix* 156. Glasfabrikation *Banc, Pasteur et Co.* 156. Talgverarbeitung *Brin* 156. Copirtinte *Delidon* 156. Reinigung von Mineralölen *M. Benson* 204. Beizen von Taback *E. Laporte u. C. D. Lafontaine* 204. Eisen- u. Stahlfabrikation *F. W. Gerhard* und *J. Light jun.* 205. Verdampfungsgefäße *M. Benson* 205. Substitut für Holz, Pappendeckel u. dgl. *L. A. u. J. Brode* 205. Zucker aus Stärke *E. Gibon, L. Dusart u. C. Bardy* 205. Entzündliches Material *G. H. C. Hedley* 206. Signalfenerwerk *J. H. Johnson* 206. Wärme nichtleitende Composition *A. Fye-Smith u. C. Ribbans* 206. Conservirung thierischer Substanzen *N. Prada* 207. Wasserdichte und flammensichere Composition *D. Nicoll* 207. Praeservirung v. Nahrungsstoffen *R. Montreith* 271. Reinigungsmittel für Teppiche *A. M. Clark* 271. Behandig. d. Cloakenwässer *Scott* 272. Backofen *W. R. Lake* 272. Composition für Bierfässer *J. Warner* 272. Künstliche Steinmasse *J. Ransome* 272. Zuckergewinnung *H. Hollefreund* 272. Behandlung von Paraffin *R. M. Letchford* und *W. B. Nation* 273. Klären von Bier *W. Garton* 456. Feuerbeständiges Material für das Innere von Kuppel- und Flammenöfen *G. J. Snetus* 456. Material f. Axenlager *W. R. Lake* 457. Rostschutz für Eisen *G. H. Smith* 457. Behandig. der Abortstoffe *A. C. Henderson* 457. Farbstoff aus Eisenoxyd *J. S. Joseph* 457. Puddelöfen *T. R. Orampton* 457. Reinigung von Paraffin u. Petroleum *E. Meldrum* 457. Destillation bituminöser Körper *A. Munro* 457. Behandlung von Talg *A. Beveridge* 458. Behandlung von Kloakenstoffen *D. Campbell* 458. Pyrometer *W. H. Bailey* 458. Heizmaterial *V. Caratti* u. *S. K. Church* 458. Superphosphatfabrikation *C. D. Abel* 458. Zeugdruck *W. R. Lake* 459. Papierbrei *T. Lowe* 459. Appretur für Garne *C. Delattre* 459. Reinigung v. Harzen *B. Platt* 459. Substitut für Leder, Gutta-percha u. s. w. *T. Don u. R. A. Wright* 459. Kohlensäure Liqueure *J. H. Johnson* 459. Behandlung von Haaren, Borsten u. Federn *ders.* 575. Reinigungsmittel für Teppiche *W. R. Lake* 575. Reinigung von Leuchtgas *H. Young* u. *A. Kitt* 576. Gewinnung von Kohlenwasserstoffen *J. C. Sellars* 576. Scharlach für Kattun *J. Ormerod* u. *D. Speirs* 576. Bierbereitung *F. Coales* 576. Eisen- u. Stahlfabrikation *J. Webster* 576. Darstellung von Leuchtgas *A. M. Clark* 576. Papierbrei *W. R. Lake* 577. Behandlung von Erzen *H. A. Bonnevillé* 577. Behandlung thierischer u.

pflanzlicher Stoffe *J. H. Johnson* 628. Feuerfeste Fütterung für revolvirende Puddelöfen *S. Danks* 628. Gewinnung von Jod u. Bromkalium *E. Sonstadt* 628. Eisen- u. Stahlfabrication *H. Larkin, A. Leighton* u. *W. White* 629. Reinigung von Eisen, Kupfer u. Zink *K. W. Zenger* 629. Dünger *L. A. Badin* 629. Beizen v. Leinengarn *J. H. Johnson* 629. Eisen- und Stahlfabrication *J. J. Bodmer* 684. Oelen v. Garnen u. Zeugen *N. Lloyd* u. *R. E. Green* 684. Stählen gusseiserner Gegenstände *W. R. Lake* 684. Raffiniren von Eisen *J. Anderson* 684. Farben aus Naphtylamin *F. Lamy fils* 685. Entwicklung mechanischer Kraft *T. N. Palmer* 685. Aufbewahrung von Thier- u. Pflanzenstoffen *A. V. Newton* 685. Gewinnung von Oel, Fett u. Harz aus Pflanzenstoffen *B. J. B. Mills* 685. Verfahren um Metalle von ihren Erzen zu trennen *G. Holcroft* u. *J. F. Lackertsen* 685. Kaffee- u. Thee-Auszug *H. Warry* 685. Gerben von Gewebestoffen *H. A. Dufrené* 686. Abscheidung von Zuckerkrystallen aus Syrup *J. Barron* und *C. J. Croasfield* 686. Gewinnung von Stearin und Olein aus Thier- und Pflanzenfetten *W. R. Lake* 686. Phosphorbereitung *Peluche* 759. Agglomeriren von Coaks *Lebaigne* 759. Verbesserungen bei der Gasbereitung *Ruck* 760. Klären u. Entfärben von Zuckerflüssigkeiten *Tessé du Motay* 760. Ammoniakgewinnung *Biot* 760. In Meerwasser lösliche Seife *Manin* 760. Brennofen für keramische Producte *Voisin* 760. Behandeln saurer Theerrückstände *Blondin* 760. Chlorbereitung etc. *Deacon* 760. Bereitung von schwefelsaurem Natron etc. *Hargreaver* u. *Robinson* 761. Behandlung von Oelrückständen *Pancardy* 761. Zündhölzer *Ubertin* 761. Anfertigen künstlicher Steine etc. *Van Auken* 761. Bierfabrication *Band* 761. Malz-

bereitung *ders.* 761. Verbesserungen in der Zuckerbereitung *Lebés* 761. Verbesserungen bei der Bereitung von Superphosphaten *Ville* 762. Kalk- u. Natronbereitung *Bachet* 762. Extraction d. Farbstoffe aus Farbhölzern *Rave* 762. Düngmittel *Knab* u. *Depoisson* 762. Verbesserungen in der Eisenindustrie *Mackintire* 762. Künstlicher Dünger *Amies* 762. Dünger *Labarre* 762. Porzellanfarben in Breiform *Lacroix* 763. Zubereitung des Hanfs von *Alfa de Montebello* 763. Galvanische Elemente *Weber* 763. Verbesserungen bei der Zuckerfabrication *Duncan* und *Newlands* 763. Reinigung von Terpentinöl *Lestage* 763. Conservirung v. Lebensmitteln *Rousseau, Sohn* und *Cochard* 763. Ammoniakbereitung *Biot* 764. Kalklöschchen *Trouillet* 764. Einsalzen von Fleisch *Barbet* 764. Anwendung des indianischen Blumenrohrs *Jaubert* und *Hirschler* 764. Bereitung von Papierbrei aus Holz *Ungerer* 764. Verbesserungen an den Reinigungsapparaten für Gas *Walker* 764. Gewinnung von Kohlenwasserstoffen *Young* 764. Fabrication v. Natriumcarbonat mittelst Ammoniak *Boulevard* 764. Vergolden von Aluminium *Clarmont* 765. Undurchdringlichmachen poröser Substanzen *Ginet* u. *Caudrelier* 765. Sauerstoffbereitung *Tessé du Motay* 765. Ledergerben *Touillon* 765. Gewinnung krystallisirter Eisensalze *Faure* u. *Kessler* 765. Gasbereitung *Rouillé* 765. Anwendg. der Magnesia und der Kieselsäure bei der Bereitung von Mineralsalzen *Basset* 766. Ledergerben *White* 766. Lithoidale Farbcomposition *J. W. Gray* 771. Härten von Ziegeln *A. M. Clark* 771. Raffiniren v. Zucker *C. G. Kleberg* 772. Verpacken von Butter *J. K. Colett* 772. Schönheitsmittel *H. Gahn* 772. Gewinnung v. Sulfaten *S. W. Rich* 772. Bleichen

- u. Trocknen v. Garnen, Gew. u. s. w. *A. M. Clark* 772. Wasserdichtes Packmaterial *J. Witty* 773. Gewinnung von löslichen Phosphaten *W. R. Lake* 773. Heizmaterial und Heizvorrichtungen *T. D. Eagles* 773. Asphalt-Anstrich *W. A. Lytle* 773. Papierbrei-Bereitung *E. A. Cowper* 975. Behandlung von Erzen *H. J. Smith* 975. Polirmaterial *H. Highton* 976. Bindemittel für vulcanisirten Kautschuk *H. Myers* 976. Papierbrei aus Bambusrohr *C. Duff* 976. Stahlfabrication *J. H. Johnson* 976. Bereitung von Cement *J. Bradley* 976. Kattundruck *F. A. Gatty* 977. Behandlung ammoniakhaltiger Wässer *T. Christy* 977. Verwendung von Asphalt *F. Finlay* 977. Milch-Condensations-Apparat *R. B. Stephens* 977. Druck u. Färben von Geweben *T. J. Denne* und *A. Hentschel* 977. Behandlung von Leder *diesselt.* 978. Material für Drainage-Röhren *H. E. Newton* 978. Verfahren zur Erzeugung des Glanzes der Wollstoffe *Descoubet* 1138. Gewinnung v. schwefelsaurem Ammoniak *Roche* 1138. Wiedergewinnung von Zinn aus Weissblech-Abfällen *Moulin et Dole* 1138. Explosive Substanz *Muschamp* 1138. Bereitung u. Anwendung der Borate *Poussier* 1138. Apparat zur Erschöpfung des Rübenbreies *Surbayroles* 1139. Instrument zur Bestimmung des Alkohols in Flüssigkeiten *Delaunay* 1139. Fabrication von Traubenzucker *Gibon, Dusart* u. *Bardy* 1140. Umwandlung von Sulfaten in Carbonate in der Kälte *Pongowski* 1140. Wiederbelebung von Eisenoxyd *R. Fisk* 1140. Fleisch-Präservirung *T. J. Denne* u. *A. Hentschel* 1140. Verbesserte Elektrolyse *D. G. Fitz-Gerald* u. *B. C. Holloy* 1141. Behandlung von Tabak *J. D. Culp* 1141. Behandlung von Kornfrucht *J. H. Johnson* 1141. Künstliches Feuermaterial *ders.* 1141. Luftheizung *B. J. B. Mills* 1141. Filter-Medium *F. L. L. Danchell* 1141. Drucken nach Photographie *A. Slater* 1142. Eisen- u. Stahlfabrication *J. H. Johnson* 1142. Künstlicher Dünger *ders.* 1142. Schmier-Composition *B. French* 1142. Reinigung von Gasröhren *K. H. Cornish* 1142. Filtermaterial für Cloakenflüssigkeiten *J. Robey* 1143. Puddelöfen *G. T. Bonfield* 1143. Ziegel-Fabrication *T. Maynard* 1204. Behndl. von Zuckersäften *J. V. P. Lagrange* 1204. Darstellung alkalischer Bi- u. Sesquicarbonat *W. Gossage* 1204. Künstliches Elfenbein *G. Davey* 1204. Stählen von Eisen *T. Sheehan* 1205. Waschen von Getreide *D. Johnson* 1205. Gewinnung von Anthracen *W. Clark* 1206. Farben-Träger *W. R. Lake* 1206. Darstellung von Schmiedeeisen u. Stahl *E. G. Brewer* 1206. Papierbrei aus Holzfasern *R. C. Menzies* u. *A. E. Davies* 1206. Behandlung von Zuckersyrup *A. Fryer* 1207. Verbesserter Apparat zur Gasbereitung *Porter* u. *Lane* 1269. Bleichen animalischer Fasern *Sanial* u. *Beroujon* 1270. Fabrication von Papier oder Carton *Dorville* 1270. Schmieröl für Maschinen *Farez* u. *Boulangier* 1270. Bereitung von Magnesiumsalzen *Freydier-Dubreuil* 1270. Destillation ammoniakalischer Wässer *Guion* 1270. Klärung von Cloakenwässern *Margueritte* 1271. Stahlbereitung *Bajault* u. *Roche* 1272. Apparat zur Sättigung des Gases mit Kohlenwasserstoffen *Bizot, Akar* u. *Cie.* 1271. Desinfectionsmittel *Cuignet* u. *Delanne* 1271. Schmelsofen für die Glasindustrie *Deville* 1271. Anwendung des Anilinschwarzes zum Färben der Haare *Godefroy* u. *Cie.* 1272. Verbesserungen in der Eisenfabrication *Parkes* 1272. Mittel zum raschen Erhärten von aus Cement angefertigten Gegenständen *Larmanjat* 1272. Ueberhitzer für Schmelzöfen *Lepet aind,*

- Frères u. Cie. 1272. Verbesserung in d. Gasbereitung *Maring u. Merts* 1272. Schutz vor Rost *Smith* 1273. Nachahmung von Leder, Wachstuch etc. *Funkhouser, Brown u. Bouvier* 1273. Verwerthung der Seifenwässer der Wollfabrication *Marix* 1273. Herstellung von Spiegeln mittelst einer Legirung von Gold u. Platin *Dodé* 1273. Verwerthung der Chrombäder der Färbereien u. Druckereien *Guttat aubé* 1273. Ofen zum Kalkbrennen *Poirier* 1273. Graviren auf Glas *E. Dodé* 1316. Papierbreibereitung *Herpe* 1316. Apparat zur Concentration von Flüssigkeiten *Faure u. Kessler* 1316. Ledergerben *Piedallu* 1316. Conserviren von Nahrungstoffen *Brin* 1317. Verfahren zum Ueberziehen der Metalle mit Nickel *Martin u. Delamotte* 1317. Ofen zur directen Stahlbereitung *Société métallurgique pour l'exploitation des procédés Ponsard* 1317. Verbesserungen in der Alkoholbereitung *Marguerite* 1317. Bereitung von Phosphorsäure *Stock* 1317. Trockene Destillation der Knochen *Mallet* 1318. Behandlung von Talg u. Trennung der darin enthaltenen Fettkörper *Evrard* 1318. Verbesserung bei der Verwandlung des Gusseisens in Eisen u. Stahl u. bei der Reinigung des Gusseisens *Henderson* 1318. Anwendung des Rantanits zur Dynamitfabrication *de Rutenberg* 1318. Entfärben u. Läuterung von Oelen *Beau u. Commaille* 1318. Behandlung ammoniakalischer Wässer *T. Christy jun. u. A. Bobrownicki* 1322. Destillir-Cylinder *R. Porter u. F. Porter* 1322. Künstliches Feuermaterial *J. Jeyes* 1322. Lithofractor *J. A. Froitzheim* 1322. Wasserdichtes Packmaterial *J. A. Turner u. G. Davies* 1322. Rückgewinnung des Zinkes von galvanisirtem Eisen *A. T. Becks* 1323. Behandlung von Schmierölen *J. Baird* 1323. Gerben von Häuten *C. Herz* 1323. Darstellung von kohlen-saurem u. doppeltkohlen-saurem Natron *E. Solvay* 1323. Gewinnung von Chlor *W. Weldon* 1323. Darstellung von Schwefelsäure u. Chlor *Kenyon, Kenyon u. Swindells* 1323. Specialität in Eisenblech *W. R. Lake* 1324. Bereitung von Natriumcarbonat *Frache* 1420. Revolvirende Puddelöfen *Danks* 1420. Bereitung reiner Phosphorsäure *Blanchard, Bang u. Provost* 1420. Verbesserungen beim Raffiniren von Eisen u. Kupfer *Zenger* 1420. Anthracengewinnung *Compagnie Parisienne d'éclairage et de chauffage par le gaz* 1421. Directe Bierfabrication aus Zuckerrübensaft *Lalouel de Sourdeval* 1421. Puddelöfen *Post* 1421. Erhitzung des Windes der Hohöfen *Société métallurgique pour l'exploitation des procédés Ponsard* 1421. Gerben der Häute *Alimonda* 1421. Bereitung von Papierbrei u. Verwendung eines dabei abfallenden Productes als Dünger *Knab, le Batteux, de la Porte u. Depoisson* 1422. Gewinnung löslicher Phosphate *Lewis u. Fratt* 1422. Verstählen von Eisen *Sheehan* 1422. Verfahren, um schwarze Zeichnungen auf Stoffe zu drucken *Vial* 1422. Apparat zum Ausschmelzen von Talg *Fortoul* 1422. Verseifung der Fettkörper *ders.* 1422. Verwerthung von Cloakenstoffen *A. J. Murray* 1426. Entölen von Mais *W. R. Lake* 1426. Substitut von Eisen- u. Stahlplatten *C. Muratori* 1426. Eisen- u. Stahlbereitung *J. Inray* 1426. Galvanische Batterie *H. Figatner* 1426. Material für Papierbrei *R. Irvins u. J. Mackintosh* 1427. Behandlung von Silbererzen *J. H. Selwyn* 1427. Behandlung von Kupferniederschlägen *J. H. Dennis* 1427. Anstrichfarben *L. G. Lysons u. H. V. Forbes* 1427. Galvanische Batterie *H. Highton* 1427. Eenersichere Composition für Gewebe *D. Nicoll* 1428. Leuchtgas *C. W. Harrison u. A. H.*

Harrison 1428. Papierbrei aus Pflanzenfasern *W. Riddell* 1428. Darstellg. von Phosphor *J. T. Dann* 1428. Blaufärben *L. Scala* 1428. Färben m Theerfarben *W. M. Brown* 1429. Papierbrei aus Pflanzenfasern *T. Gray* 1475. Verbessertes Puddeln *J. J. Harrop* u. *W. Corbett* 1475. Wiedergewinnung des Zinns von Abfällen verzinteten Eisens *F. G. Morton* 1475. Kaffeetabletten *D. Doyen* 1475. Künstliches Feuermaterial *M. Rae* 1475. Darstellung von Leuchtgas *C. F. Hengst* u. *J. B. Muschamp* 1475. Behandlung von Binsenfasern *J. Dupont* 1476. Eisen- u. Stahlfabrication *J. Birsch* 1476. Papierbrei aus Holzfaser *R. Mc. Farlane* 1476. Austrocknen von Holz *J. H. Johnson* 1476. Eisen- u. Stahlfabrication *G. Haseltine* 1476. Extrahirung des Indigo *C. W. Smith* 1476. Enthaaren von Häuten *Liegey* 1478. Rasches Gerben *Mathé* u. *Monheins* (Sohn) 1478. Anwendung von Kastanienbaumholz *Landes* 1478. Verbesserungen bei der Stahlbereitung *Brooks* 1478. Lilafärben von Baumwolle *Sawage* 1479. Apparat zur Destillation ammoniakalischer Wasser *Ewert* u. *Müller* 1479. Anilinschwarz *Jarossou* u. *Müller*. 1479. Bereitung des Doppelsalzes von Fluornatrium u. Fluoraluminium *Société anonyme de l'Aluminium* 1479. Apparat, um Luft mit Kohlenwasserstoffen zu sättigen *Jungling* 1480. Toiletteseife *Richard* u. *Dupont* 1480. Darstellung von kohlen-saurem u. doppeltkohlen-saurem Natrium *Solvay* 1480. Verfahren zum directen Puddeln der Eisenerze *Martin* 1480. Verbesserungen beim Raffiniren von Zucker *Possor* 1480. Vernickelung *Unwin* 1480. Verwerthung der Blätter u. Früchte des Johannisbrodbaumes *Digeon* 1480. Extraction von Farbhölzern, Pflanzen etc. *Knab* 1481. Heizvorrichtung zum Verdampfen von Salzsoolen *W. Bull*

1552. Seife *V. van Baerle* 1552. Schmelzen von Eisenerzen *S. B. Smith* u. *J. W. Willans* 1552. Substitut für Fischbein u. Borsten *W. Birch* 1553. Gewinnung reinen Ammoniaks aus Gaswässern *W. M. Brown* 1553. Darstellung von Bleiweiss *E. Milner* 1553. Sprengmittel *J. Horsley* 1553. Essigfabrication *W. E. Newton* 1553. Markiron von Postmarken *J. Rickotts* u. *A. Lutschannig* 1554. Zusatz zu Eisen und Stahl *J. E. T. Woods* u. *J. Clark* 1554. Darstellung von Wasserstoff *J. S. Christopher* u. *J. F. Lackersteen* 1554. Zubereitung von Wolle vor dem Krämpeln *G. Whitaker* u. *J. Ashworth* 1554. Verbesserungen bei der Indigofärberei *Scala* 1560. Universalcaffee *Jaubert* 1560. Härten von Stahl *Ames* 1561. Agglomeriren von Kohlenklein *Cory* 1561. Apparat zur Gasbereitung *Lafond-Caillet* 1561. Behandlung der erschöpften Laugen von der Papierfabrication *Sinclair* 1561. Verfahren zur Erhaltung von Papierbrei aus Holz *Aussedat* 1561. Verbesserungen bei der Anthracengewinnung *Dorsett* 1592. Conserviren von Butter, Eiern, Gemüsen etc. *Tellier* 1562. Glasur f. gewöhnliche Thongegenstände *Constantin* 1562. Verbesserungen in der Fabrication der Stearinsäure *Deiss* 1562. Chemisches Mittel zur Zerstörung von Insecten *Doré* 1562. Vergolden der Gaze *Lyons* 1562. Bereitung und Anwendung von gallertartiger Kieselsäure *Maussier* 1563. Verbesserungen in der Fabrication von Eisen u. Stahl *Warner* 1563. Conserviren v. Fleisch *Dubouché* 1563. Schnellgerben *Liautaud* 1563. Seifenbereitung *Fournier* 1563. Verbesserungen bei der Eisenbereitung *Sellers* 1563. Raffiniren von Eisen *Tessie du Motay* 1564. Eisen- u. Stahlbereitung *Hinde* 1564. Verbesserungen bei der Bereitung von Phosphaten *Stark* u. *Cis.* 1564.

- Dynamitfabrication *Anthoine u. Genaud* 1564.
- Pech, Destillation (Pat.) *E. F. R. Lucas* 152.
- Pectinzucker, s. Arabinzucker.
- Pelargonsäureamid *Schaffjeff* 1252.
- Pentanreihe. Zur Frage über die optischen Eigenschaften einiger Verbindungen der Pentanreihe *N. Ley* 1862.
- Pepton *Fr. Hofmeister* 1279.
- Petroleum, Reinigung (Pat.) *E. McCl drum* 457.
- Pflanzenstoffe, Behandlung (Pat.) *J. H. Johnson* 628. Aufbewahrung von Pflanzenst. (Pat.) *A. V. Newton* 685. Gewinnung von Oel, Fett und Harz aus Pflanzenst. (Pat.) *B. J. B. Mills* ebend.
- Pflastermaterial (Pat.) *Gregg und Evans* 152, *F. J. Thomas* 153.
- Phenanthren. Darstellung, Constitution des Phenanthrens *C. Gräbe* 63. Synthese aus Stilben *ders.* 125, aus Dibenzyl 127. Ueber Phenanthren *Limpricht u. Hayduk* 532. Pikrinsäure-Phenanthren *dieselb.* ebend. Bromadditions- und Substitutionsprodukte des Phenanthrens *dieselb.* 533. Chinon d. Phenanthrens *dieselb.* ebend.
- Phenocyanin *T. L. Phipson* 823.
- Phenol. Chlor-, Brom- und Jodderivate des β -Dinitrophenols, Einwirkung von Brom in Gegenwart von Jod auf Trinitrophenol *Armstrong* 76. Verhalten von feuchtem Phenol an der Luft *H. Fudakowski* 109. Constitution der Chlorphenole, Chlornitrophenole und Nitrophenole *A. Faust* 132 ff. Monobromphenol aus β -Bromsalicylsäure, Monobromnitrophenol u. Salze, Monobromphenol aus krystall. Phenol und Brom, Dinitromonobromphenol und Salze *H. Hübner und O. Brenken* 170. Dinitrochlorphenol, Constitution *Th. Petersen* 369, Nitrodichlorphenol 370 ff., Nitrophenol 372 ff., Dinitrophenol 373, Dinitrobromphenol 375, Chlorphenolsulfonsäuren *ebend.*, Dichlorphenol *ebend.*, Nitrochlorphenolsulfonsäure *ebend.*, Nitrochlorphenol 376, Trichlorphenol *ebend.* Orthonitrophenolsulfonsäuren *J. Post* 395, Amidophenolsulfonsäuren 397, neues Nitrophenol 399. Amidotrichlorphenol *Stenhouse* 575. Isomerieverhältnisse in der Phenolreihe, Chlor- β -Dinitrophenol, Brom- β -Dinitrophenol, Jod- β -Dinitrophenol, Bromdinitrophenol, Jod- α -Dinitrophenol, Dijoddinitrophenole, Dijodphenolsulfonsäure *Armstrong* 649 ff. Benzylphenoldisulfosäure *Paternò u. Fileti* 757. Einwirkung von Phenolen auf Amide *J. Guareschi* 758. Einwirkung von Phosphorsuperechlorid auf die Phenolparasulfonsäure *A. Kekulé* 943. Verhalten des Chlorphenols von 218° Siedepunkt in der Kalischmelze *A. Faust* 1022. Benzolat des Benzoylphenols *Grucarevic und Merz* 1245. Jodderivate des Phenols *Lobanoff* 1251. Versuche zur Darstellung des dritten Nitrophenols *v. Richter* 1258. Phenoltrisulfosäure *J. Annheim* 1306.
- Phenyl. Synthese der Phenylpropionsäure *Paternò* 142. Phenylbenzoesäure aus Diphenylketon *R. Fittig* 167. Phenylidibenzoylamid *M. Losanitsch* 176. Dinitrodiphenylketon *W. Stödel* 180. Diphenylmethan *ders.* 189. Trennung von Mono- u. Disulfodiphenylsäure, Salze der Mono- u. Oxydiphenyl, Benzoyloxydiphenyl, Diphenyl, Salze der Mono- und Disulfooxydiphenylsäure, Mono- und Dinurooxydiphenyl *P. Latschinoff* 193 ff. Phenylsenföl aus Cyanphenyl *W. Weith* 210. Entschwefelung des Phenylsenföls *ders.* 212. Ueberführung von Cyanphenyl in Benzocnitril *ders.* 213. Phenylpropylalkohol *Rügenheimer* 215. Verhalten von Diphenylmethan, Diphenyl u. Diphenyl-

dichloräthylen gegen Formaldehyd
A. Baeyer 222 und 223. Methyl-
 phenylketon aus Bittermandelöl und
 Methylalkohol *C. Engler* u. *A. Leist*
 258. Siliciumphenyltrichlorür *A.*
Ladenburg 379. Hexaoxydiphenyl
C. Liebermann 384. Tetramethyl-
 hexaoxydiphenyl *ders.* 385. Diphenyl-
 benzol *G. Schultz* 415. Diphenyl-
 carbonäure *ders.* 417. Tolyphenyl-
 keton *Kollaritz* und *Mers* 446, 538.
 Naphtylphenylmethan *Ch. Frotz* 451.
 Phenylbromäthyl *Br. Radziszewski*
 482. Propylphenylketon *Ernst Schmidt*
 und *E. Fieberg* 498 ff., *A. Popoff*
 560. Diphenylketon *M. Kollaritz* u.
V. Mers 536. α - u. β -Naphtylphenyl-
 keton *diesselb.* 541. Cymylphenylketon
diesselb. 546. Chlordiphenylketon *diesselb.*
 547. Bromdiphenylketon *diesselb.* ebend.
 Phosphorylchlorid *A. Michaelis* 602.
 816. Triphenylbenzol *C. Engler* u.
H. Heine 641. Paraphenyltolylketon
Br. Radziszewski 810. Phosphoryl-
 tetrachlorid, Phosphorylchlorobromid,
 Phosphorylchlorotetrabromid, Phos-
 phoryloxylchlorid, Phosphorylsäure
A. Michaelis 817 ff. Tolyphenyl-
 keton *Plasuda* und *Th. Zincke* 908.
 Chlorphenylphosphorsäure, Chlorphe-
 nylphosphorsäurechlorid *A. Kekulé*
 944. Synthese des Diphenylmethans
V. Meyer und *C. Wurster* 968. α -
 Naphtylphenylketon *Grucarevic* und
Mers 966. Diphenyltribromäthan,
 Diphenyltrichloräthan, Diphenyldi-
 bromäthylen, Diphenyldichloräthylen
G. Goldschmidt 985 ff. Phenylgly-
 cocoll *C. Engler* 1004. Pinakon des
 Methylpropylketons, secundär. Alko-
 hol aus demselben *A. Emmerling* und
C. Engler 1005. Aethylphenylketon
 u. Derivate *Th. D. Barry* 1006. Nitro-
 benzylphenylamin, Amidobenzylamin
J. Strakosch 1062. Phenylcarbamins-
 säurepropyläther *H. Römer* 1103. Di-
 phenylketonsulfosäure, Chlorid der-
 selben, Diphenylketonsulfhydrat *J.*

Beckmann 1112. Diphenylsäure. *R.*
Symons und *Th. Zincke* 1188. α - u.
 β -Naphtylphenylketon *Grucarevic* und
Mers 1238 ff. 1246, Diphenylketon
 1248, Tolyphenylketon ebend., Cy-
 mylphenylketon 1244. Phenylpseudo-
 propylketon, Synthese u. Oxydations-
 produkte *A. Popoff* 1255. Phenyl-
 propyläther *A. Cahours* 1267. Phenyl-
 carbamidol *Loosen* 1394. Entschwel-
 lung d. Diphenylsulfocarbarnstoffs durch
 Quecksilberoxyd, Diphenylcyanamid,
 α -Triphenylguanidin *W. Weith* 1398.
 Reduction des Diphenylketons, Tetra-
 phenyläthylen, Diphenylmethan *Stödel*
 1401. Diphenyläthan *G. Goldschmidt*
 1501. Diphenyldichloräthylen *ders.*
 1502. Diphenylamin, Acetyldiphenyl-
 amin *V. Mers* und *W. Weith* 1511,
 Diphenylurethan, Diphenylaminsulf-
 säuren 1512, Triphenylamin 1514.
 Phenylene. Ueber das Griess'sche
 Phenylendiamin *Th. Zincke* und *Fr.*
Sintenis 123. Diphenylenketon *R.*
Fittig 167. Diphenylenmethan *ders.*
 187. Azophenylene *A. Claus* 723 ff.
 Phenylendiamin *V. Meyer* und *C.*
Wurster 1543.
 Phloretid. Triphloretid *H. Schiff*
 759.
 Phloroglucin. Geschwefelte Gerb-
 säure aus Phloroglucin *H. Schiff* 26.
 Ueberführung in Phloroglucid *ders.*
 759.
 Phosphate, s. u. Phosphorsäure.
 Phosphoryl. Phosphorylchlorid *A.*
Michaelis 602. 816. Phosphoryltetra-
 chlorid, — chlorobromid, — chloro-
 tetrabromid, — oxychlorid, Phospha-
 nylsäure *ders.* 817 ff.
 Phosphine. Ueber die Phosphine d.
 Propyl-, Butyl- und Amylreihe *A.*
W. Hofmann 292 ff., Propylphosphin,
 Dipropylphosphin 294, Tripropyl-
 phosphin, Tetrapropylphosphoniumjo-
 did 295, Butylphosphin, Di- u. Tri-
 butylphosphin 296, Tetrabutylphos-
 phoniumjodid, Amylphosphin 297, Di-

- u. Triamylphosphin 298, Tetramylphosphoniumjodid, Methylpropylphosphin 299, Propylbutylphosphin, Aethylpropylbutylphosphin, Methyltributylphosphoniumjodid 300, Methyläthylpropylbutylphosphoniumjodid, Phosphinbildungen unter Mitwirk. von Reductionsprocessen 301. Tripropylphosphin *A. Cahours* 569.
- Phosphinsäuren.** Beobachtungen über die Phosphine. *A. W. Hofmann* 303, Isopropylphosphine., Dipropylphosphine., Isobutylphosphine. 304, Dibutylphosphine., Amylphosphine., Diamylphosphine., Triamylphosphinoxid 305, Methylphosphinsäurechlorid 306, Dimethylphosphinsäurechlorid 307.
- Phosphoniumjodid; Darstellung** *A. W. Hofmann* 286 ff.
- Phosphor.** Maximal- und Transformationsspannung d. Phosphordampfes *L. Troost* und *P. Hautefeuille* 68. 144. Neue Phosphorverbindung P_4H_8O bei Einwirkung von Wasser auf PJ_3 , daraus $P_4H_8O_2$ *Gastier* 69. Verbindung mit Zink und Cadmium *Renault* 145. Dampfdichte des Phosphorpentachlorids *A. Warts* 450. Aromatische Phosphorverbindungen *A. Michaelis* 601. 816. Phosphorbereitung (Pat.) *Pelluche* 759, *T. J. Dam* 1428. Ein neues Phosphoreisen *R. Schenk* 771. Phosphoranimon *R. W. E. Macivor* 1362. Darstellung und Form von Phosphorkristallen *W. D. Hermann* und *S. Maskelyne* 1415. Verbindungsfähigkeit des Phosphorsuperchlorids mit anderen Chloriden *A. W. Cronander* 1466.
- Phosphorige Säure, krystallisirte** *J. Williams* 1474.
- Phosphorsäure.** Darstellung von Phosphaten (Pat.) *J. W. Perkins* 78, *Freydier-Dubreul* 156, *Stork* und *Cie.* 1564. Darstellung von Superphosphaten (Pat.) 155, *C. D. Abel* 458, *Ville* 762. Werthbestimmung von Superphosphaten *Joulié* 766. Gewinnung löslicher Phosphate (Pat.) *W. R. Lake* 773, *Lewis* und *Pratt* 1422. Benzolphosphorsäure *A. Michaelis* 819. Zersetzung des Tricalciumphosphats durch Wasser *R. Warrington* 826. Ueber die Hygroscopicität des Monocalciumphosphats *K. Birnbaum* 898. Chlorphenylphosphors., Chlorphenylphosphorsäurechlorid *A. Kekulé* 944. Ueber Bestimmung der Phosphorsäure in natürlichen Phosphaten mittelst citronensaure. Ammoniums *C. Mene* 1262. Phosphorsäurebereitung (Pat.) *Stock* 1317. Einwirkung der Phosphorsäure auf Entwicklung der Haferpflanze *E. Wolff* 1414. Bereitung reiner Phosphorsäure (Pat.) *Blanchard, Bang* und *Provost* 1420.
- Phosphorwasserstoff, selbstentzündlicher aus Jodphosphonium** *C. Rammelsberg* 88.
- Phthalein des Hydrochinons** *F. Grimm* 506.
- Phthalsäure.** Isophthalsäure als Oxydationsprodukt des Cotophoniums *J. Schreder* 413.
- Pikrinsäure.** Constitution d. Pikrinsäure. *Th. Petersen* 373. Pikrinsäure-Essigsäureanhydrid *D. Tommasi* und *H. David* 1134, *H. Schiff* 1204.
- Pinakolin aus Pinakon, tertiär. Alkohol** daraus *Friedel* und *Silva* 35. 145. Einwirkung von Brom auf den Alkohol, Acetat, Oxydationsprodukte *dieselb.* 146. Constitution des Pinakolins *Buttlerow* 1264.
- Pinakon.** Einwirkung von PCl_3 und PCl_5 auf das Pinakon *Friedel* und *Silva* 35. Bereitung d. Pinak. *dieselb.* 267.
- Piperidin, Isomeres desselben** *H. Gal* 767.
- Pivalinsäure, Constitution, Salze** *Ch. Friedel* und *R. D. Silva* 826.
- Plastisches Material für architekton. Ornamente (Pat.)** *J. Rust* 33.

- Platin. Platinbronce (Pat.) Helonis** 42. Verarbeitung von Platinrückständen *Th. Knödel* 1159. Spiegel vermittelt einer Legirung von Gold und Platin (Pat.) *Dods* 1278. Platinbasen *Cleve* 1468.
- Podocarpinsäure, Nitro-, Dinitro-, Monosulfo-, Aethylbromo-, Amido-, Acetylpodocarpins.** *A. C. Oudemans jun.* 1122. Constitution der Podocarpins. *ders.* 1125.
- Populin** *J. Piccard* 890. 1160.
- Porzellan.** Bereitung von Porzellanfarben in Teigform (Pat.) *Dumas* 155, *Lacraix* 768.
- Postmarken, Markiren derselben** *J. Rickette* und *A. Lutschannig* 1554.
- Potamogeton, Kalkfüllung** *Wibel* und *Zacharias* 182.
- Pottaschebereitung (Pat.)** *Crespel* und *Bocquet* 157.
- Propan. Nitropropan** *Cahours* 78. Oxypropansulfosäure *Max Müller* 1442 ff.
- Propargyl. Propargylverbindungen** *L. Henry* 728. Dipropargyl *ders.* 955. Dipropargyltetrabromid *ders.* 957. Kupfer- und Silberverbindung des Dipropargyls *ders.* 958. Dipropargyloctobromid *ders.* 959.
- Propionsäure. β -Brompropions.** in Monobromacrylsäure übergeführt *R. Wagner* u. *B. Tollens* 513. α -Brompropions. aus Propions. *O. Philippi* u. *B. Tollens* 515. α -Brompropionsäureäthyläther *dieselb.* 517. α -Sulfopropions. *A. Kurbatow* 563. Chlorpropionsäureäthyläther aus Brenstraubens. *C. Böttinger* 894. Synthese d. Propions. *L. H. van't Hoff* 1107. Zersetg. d. Dichlorpropionsäureäthers mit Kalk u. Silberoxyd *E. Klimenko* 1158. Bibrompropionsäuren *Tollens* u. *Wagner* 1889.
- Propiophenon, s. u. Aethylphenylketon.**
- Propyl. Chlor- u. Bromsubstitutionsproducte d. Diisopropyls** *R. D. Silva* 86. Schwefelpropyl u. Verbindungen, Mercurpropyl, Stannpropyl u. Derivate *Cahours* 78. Diisopropylacetat u. -oxyd *D. Silva* 72. 148. Propylphosphin u. Dipropylphosphin *A. W. Hofmann* 284. Tripropylphosphin *ders.* 295. Tetrapropylphosphoniumjodid *ders.* ebend. Methylpropylphosphin *ders.* 299. Propylbutylphosphin, Aethylpropylbutylphosphin *ders.* 300. Methyläthylpropylbutylphosphoniumjodid *ders.* 301. Isopropylphosphitsäure *ders.* 304. Dipropylphosphitsäure *ders.* ebend. Propylphenylketon, Oxydationsprod. u. Derivate *Ernst Schmidt* u. *E. Fieberg* 498 ff. Propylphenylketon, Oxydationsproducts *A. Popoff* 560. Quecksilbermonopropyljodür *A. Cahours* 567. Zinkpropyl, Tripropylphosphin, Tripropylarsin, Zinntetrapropyl, Aluminiumpropyl, Tetrapropylarsoniumjodid *ders.* 568. Propylmercaptan, Propylxanthogensäure, Tripropylbiuret, Tetrapropylammoniumjodid, Tetrapropylammoniumoxyhydrat, Tripropylamin *H. Römer* 786 ff. Berylliumpropyl, Kieselsäurepropyläther, Borpropyl, Propylallophanat, Propylurethan *Cahours* 821. Secundär. Propylbenzolalkohol *Th. D. Barry* 1006. Tripropylamin, Chlorkohlensäurepropyläther, Kohlensäurepropyläther, Propylcarbaminsäureäther, Phenylcarbaminsäurepropyläther *H. Römer* 1101. Einwirkung des Kupfer-Zink-Elements auf die Propyljodide, Einwirkung von Zinkfolie auf dieselben, Zinkpropyl *Gladstone* und *Tride* 1185. Oxalsäure-, Kohlensäure-, Salicylsäure-, Phenyl-, Salpetrigsäurepropyläther *A. Cahours* 1267.
- Propylen. Verhalt. von Brompropylen gegen nascent. Wasserstoff** *Prunier* 69. Propylendiamin *A. W. Hofmann* 308. Propylendiaminhydrat *ders.* 310. Propylendiaminsalze *ders.* 311. Polymerisation des Propylens *A. Butlerow* u. *B. Gorjainow* 561. Normales Propylenchlorid *Reboul* 681.

- Propylol. Chlorpropylol *Reboul* 681.
Pseudopropyl. Dispseudopropylketon,
Pseudopropylphenylketon, Synthese
und Oxydationsproducte *A. Popoff*
1255.
Pseudosulfocyan *A. Claus* 726.
Pseudotoluidin. Ueberführung von
Pseudotoluidin in Orthotolylsäure
W. Waith 419. Derivate d. Pseudo-
toluidins *E. Girard* 444. Trennung
des Pseudotoluidins von Toluidin
R. Bindschedler 448.
Pseudotolyl. Dispseudotolylcarbamid,
Dispseudotolylsulfocarbamid *E. Girard*
444 ff. Tripseudotolylguanidin, Pseudo-
tolylsenföhl, Pseudotolylmethan *ders.*
445. Pseudotolylcyanat *ders.* 446.
Ptychotiscymol, s. u. Cymol.
Puddeln, verbessertes (Pat.) *J. J.*
Harrop 1475. Verfahren zum directen
Puddeln der Eisenerze (Pat.) *Martin*
1480.
Puddelöfen (Pat.) *T. R. Crampton*
457, *G. T. Bonafeld* 1148, *Danks*
1420, *Post* 1421.
Pulver, gefahrloses für Bergwerke
(Pat.) *Oller* 41.
Purpurin. Triacetylpurpurin, Anthra-
purpurin *Perkins* 150. Constitution
des Purpur. *Br. Radziszewski* 812.
Putzflüssigkeit für Gold, Kupfer u.
vergoldetes Kupfer (Pat.) *Meunier* 89.
Pyrogallussäure, Constitution *Th.*
Petersen 375, *J. D. Böke* 488. Di-
pyrogallussäure *C. Liebermann* 885.
Verhalten von Pyrogallol gegen Ozon
J. D. Böke 486. Ueb. Essigsäure-
gehalt des sogen. pyrogallussaur. Bleis
W. H. Deering 571. Farbenerschei-
nungen bei Einwirkg. v. Pyrogalluss.
auf Eisensalze *Jacquemin* 1265. Sulfo-
säuren des Pyrogallols *Personne* 1419.
Pyromellithsäure, Einwirkung auf
 α -Naphтол, Pyromellithein- α -naphтол-
anhydrid, α - u. β -Pyromellitheintetra-
 α -naphтолhemianhydrid, γ -Pyromelli-
theintetra- α -naphтолhemianhydrid, Tri-
 α -naphтолpyromellitheinsäure, Tri- α -
naphтолhemianhydridpyromellitheine.
J. Grabowski 1065 ff.
Pyrometer (Pat.) *W. H. Bailey* 458.
Ueb. d. Verlässlichkeit v. Siemens'
Pyrometer *G. C. Foster* 1886.
Pyrophosphorsäure Salze *C. N.*
Pahl 1465.
Pyroterebinsäure *W. C. Williams*
1095 ff.
Pyroweinsäure, dritte isomere *W.*
Markownikoff 1440.
Pyrren *Br. Radziszewski* 494.

Q.

- Quecksilber. Dissociation des Queck-
silberoxyds *J. Myers* 11, *H. Debray*
1128. Quecksilberpropyl *Cahours* 78.
Quantitative Bestimmung des Queck-
silbers *J. B. Hannay* 370. Einwirkg.
des Quecksilberphenyls auf Chlor-
silicium *A. Ladenburg* 379. Queck-
silbermonopropyljodür *A. Cahours*
567. Bereitung von krystallisirtem
Quecksilberjodür *P. Ivon* 971. Queck-
silberbutyl, Mercurobutyljodid, -bro-
mid, -hydroxyd *A. Cahours* 1556.
Quecksilbercalorimeter, üb. ther-
mische Bestimmungen mit demselben
P. A. Favre 1183.

R.

- Randanit, Anwendg. zur Dynamit-
fabrication *De Rutenberg* 1818.
Rautenöl, Untersuchg *Schalfjeff* 1252.
Regenerationsofen, revolvirender
Siemens 626.
Reinigung von Teppichen (Pat.) *A.*
M. Clark 271.
Reptilieneier, Analyse *Hilger* 165.
Resorcin, Constit. *Th. Petersen* 371.
Darstellg. aus Brasilin, Reaction *E.*
Kopp 447.
Respiration von Landpflanzen *J.*
Böhm 550. Respirationversuch mit
Schaafen *Fleischer* 1408.
Rosanilin. Zur Gesch. d. violetten
Deriv. d. Rosan. *A. W. Hofmann* 268.
Methylhydrat, Jodmethylat, Methyl-

- plikatd. Trimethylrosan, Leukovrbdg., dem Methylhydrat d. Trimethylrosan. entsprech. *Jars.* 353 ff. Zersetz. des Rosan. mit Wass. *C. Liebermann* 951. Constit. des Rosan. *Gräbe u. H. Caro* 1392.
- Rosocyanin, Zusammensetz., Verhält. in d. Kallachmelze *Ivanow-Gajewsky* 196.
- Rosolsäure, Bedinggn. d. Entsch. aus Phenol *M. Frudhomme* 569. Constit. d. Rosols.; Doppelvrbdg. mit HCN *Gräbe u. H. Caro* 1890.
- Rostschutz für Eisen (Pat.) *G. H. Smith* 77. 457. 1278.
- Rübenbrei, Appar. zur Erschöpfung desselben (Pat.) *Surbayrols* 1189.
- Rübenkummi *Scheibler* 612 ff.
- Runkelrüben; Bestim. der mineral. Bestandth. im Saft derselben *N. Borodukin* 1207.
- S.
- Saccharate, s. u. Zucker.
- Säureamide, Einwirk. auf Alkoholate *W. Weith* 966.
- Säurechloride, Verbindgn. mit Titanchlorid *E. Demarçay* 822.
- Säuren. Betrachtgn. üb. d. Natur d. Säuren *Berthelot* 148. Hydrate einbas. Säur. *A. Gauthier* 403, *A. Haininger* 605. Zur Synthese aromatischer Säuren *W. Weith* 418.
- Saftbewegung in der Weinrebe *Newbauer u. v. Canstein* 1408.
- Salicin *J. Piccard* 890.
- Salicyl. Monobromsalicylanilid, cyanwasserstoffsaur. Salicylanilid, Salicylparanitranilid *W. Haarmann* 339.
- Salicylaldehyd, einige Derivate desselben *W. Haarmann* 338.
- Salicylsäure. Chlorsalicyls. *Hübner* und *O. Brenken* 174. Salicylsäureanilid, Salicylsäurenitranilid, Salicylsäuretoluidid *R. Wanstrat* 336. Salicylsäurepropyläther *A. Cahours* 1266.
- Salpeter, Analyse *H. Joule* 145.
- Salpetersäure, Ueberführ. in NH₃, quantit. Bestimm. *T. E. Thorpe* 270. Wärmeentwickl. beim Mischen von Salpeters. u. Wasser *J. Thomsen* 697. Reduct. der Nitrats in der Ackererde *Th. Schülßing* 1261. Bestimm. von Nitraten in Trinkwass. *W. F. Donkin* 1320. Darstellg. von Salpetersäureanhydrid *Berthelot* 1560.
- Salpetrigsäurepropyläther *A. Cahours* 1266. Barium- u. Ammoniumnitrit *Berthelot* 1560.
- Salze, Zersetz. unlöslicher durch Säuren *Berthelot* 1262.
- Salzgemische, Löslichkeit *Fr. Rüdorff* 482. 643.
- Salzsäure Befreiung v. Arsen *E. Engel* 625.
- Santonin. Bromsant. *Gonnizzaro u. Sestini* 1201. Santonin, Santoninsäure *O. Hess* 1280.
- Santoninsäure *Gonnizzaro* und *Sestini* 1201, *H. Hooslef* 1471.
- Sauerstoff, Activwerden *H. Fudakowski* 106, *E. Schär* 406. Von grün. Pflanzentheil. ausgehauchter S. *G. Bellucci* 142. Bestimm. von S. im Blute mit Natriumhydrogensulfid *Schützenberger u. Riesler* 198. 673. Affin. des Sauerst. zum Cl, Br u. J *J. Thomsen* 429. Affin. d. Sauerst. zum S, Se u. Te *ders.* 528. Sauerstoffbildg. durch grüne in CO₂-haltiges Wass. getauchte Landpflanz. *J. Böhm* 550. Bereit. von S. (Pat.) *Tessie du Motay* 765. Absorpt. von S. durch Hefe *Schützenberger* 1477.
- Scharlach für Kattun (Pat.) *J. Ornerod u. D. Speirs* 576.
- Schmelzofen für Glasindustrie (Pat.) *Deville* 1271. Ueberhitzer für Schmelzöfen (Pat.) *Lepet aine* 1272.
- Schmelzpunktregelmaßigkeiten *Armstrong* 76. Schmelzpreg. beigehört. Azoverbgn. des Benzols *Haumann* 1403.
- Schmiercomposition (Pat.) *B. French* 1142. Schmieröl für Maschinen (Pat.) *Farez u. Boulanger* 1270. Behandl. von Schmierölen (Pat.) *J. Baird* 1323.

- Schönheitsmittel (Pat.) *H. Gahn* 772.
- Schwefel. Auffindg. von Schwefelverbindungen mittelst des Löthrohrs *B. Tollens* 598. Schwefelbrom *J. B. Hannay* 770. Viérfach. Chlorschw., Exist. u. Dissoc., Einwirkung auf Schwefelsäureanhydrid, Schwefeloxytetrachlorid *A. Michaelis* u. *O. Schifferdecker* 998 ff. Bildg. von Schwefelmetallen durch Sulfurete des Ammoniums u. der Alkalien *E. Priwoznik* 1291. Gewinn. v. Schw. aus Leuchtgas *V. Harcourt* u. *Fison* 1885. Ausdehnungscoefficient des Schwefelkohlenstoffs *J. B. Hannay* 1423. Schwefeloxytetrachlorid *A. Michaelis* u. *C. Mathias* 1452.
- Schwefelsäure. Gewinng. von Sulfaten (Pat.) *E. Königs* 88, *S. W. Rich* 772. Beobachtgn. bei d. Fabric. von Schwefels. *A. Smith* 76. Verbindgn. von Schwefels. mit Chloral *J. Grabowski* 225. 1070. Monochlorschwefels., Salze, Verbindg. mit Aethylen *Max Müller* 227 ff. Chlorschwefelsäureäther *Th. v. Pürgold* 502, *Th. Wilm* 505. Einwirkg. d. Schwefels. auf substituirte Aniline *Armstrong* 663. Wärmeentwicl. beim Misch. v. Schwefels. mit Wass. *J. Thomsen* 697 ff. Bisulfomethylschwefels. *Max Müller* 1034. Einwirk. von rauchend. Schwefels. auf Dichloracetal *J. Grabowsky* 1071. Umwandl. von Sulfaten in Carbonate in der Kälte (Pat.) *Pongowski* 1140. Schwefelsäuregewinnung. (Pat.) *Kayon* u. *Swindells* 1328.
- Schwefelwasserstoff, Einwirk. auf Chlornatrium *T. Kingselt* 75.
- Schweflige Säure u. Natriumsulfid, Einwirk. auf Jodblei *A. Michaelis* u. *G. Köthe* 999.
- Seife, in Meerwasser löliche (Pat.) *Manin* 760. Verweith. der Seifenwäss. der Wollfabric. (Pat.) *Marix* 1273. Seifebereitg. (Pat.) *Fortoul* 1422, *V. van Bärle* 1552, *Fournier* 1563.
- Selen. Verminderung der elektr. Leitungsfähigk. des Selen durch Belichtg. *W. Smith* 204.
- Selensäure. Darstellg. von Selen-, seleneschwefels. u. schwefelselens. Salze v. *Gerichten* 162. Selen, Alaunarten, quantit. Bestimmg. der Selen. *O. Petersson* 1466.
- Senföle, Zur Kenntniss derselb. *E. Sell* 322. Pseudotoxylenöl *E. Girard* 445.
- Serpentine *R. v. Drasche* 555.
- Silber. Lichtempfindlichk. der Silberhaloidsalze unt. alkal. Entwickl. *H. Vogel* 88. Dissociat. des Silbercarbonats *R. Joulin* 969. Silberharnstoff *E. Mulder* 1019. Verhalt. v. Silbersuperoxyd gegen Ammoniak *R. Böttger* 1898. Verhalt. von Silbernitrat geg. Wasserstoff *Russel* 1423. Behandlg. von Silbererzen (Pat.) *J. H. Schwyn* 1420.
- Silicate, s. u. Kieselsäure.
- Silicium. Einwirk. von Siliciumchlorid auf Schwefelsäureanhydrid *Gustavson* 11, auf Thonerde u. Zirkoperde *L. Troost* u. *P. Hautefeuille* 34. Ueber den Siliciumgehalt des Gusseisens *die selb.* 265. Siliciumphenyltrichlorür, Silicobenzoyltrichlorür, Orthosilicobenzoesäther, Silicobenzoes., Silicobenzoesäureanhydrid *A. Ladenburg* 379. Silicoessigsäure u. Silicoessigsäureäther *ders.* 1029.
- Sodafabrication, Umwälsung in derselben *R. Wagner* 1161.
- Sonne, Elemente in derselben *N. Lockyer* 1554.
- Spectra zusammengesetz. Körper *N. Lockyer* 822. Wirkg. von Druck auf Spectra von Gasen *Lee* u. *Stearn* 973.
- Spiegel, Darst. mittelst einer Legirg. von Gold u. Platin (Pat.) *Dodé* 1273.
- Sprengmittel (Pat.) *P. R. Poch* 78, *E. Matteen* 152, *J. Horsley* 1553.
- Stähle n. Gusseiserner Gegenstände (Pat.) *W. R. Lake* 684. Stählen v. Eisen (Pat.) *T. Sheehan* 1205. 1422.
- Stärke, Untersuchg. über Molecular-

- grösse, Verbindg. m. Kali u. Natron *Tollens* 1890.
- Stahl. Fabric. von Stahl (Pat.) *R. Elsdon* 38, *Larkin, Leighton u. White* 43. 629, *Sellers* 43, *C. D. Abel* 79, *Soc. mét. pour l'exploit. des proc. Ponsard* 154, *J. Webster* 576, *J. J. Bodmer* 684, *J. H. Johnson* 976, 1142, *E. G. Brewer* 1206, *Bajault u. Roche* 1271, *I. Inrøy* 1426, *I. Birch* 1476, *G. Haseltine ebend.*, *Brooks* 1478, *Warner* 1568. Bereitg. v. Cementstahl (Pat.) *Tilderlay* 154. Ofen zur directen Stahlbereitg. (Pat.) *Soc. mét. pour l'exploit. des proc. Ponsard* 1817. Zusatz zum Stahl (Pat.) *J. E. T. Woods u. J. Clark* 1554. Stahlhärten (Pat.) *Ames* 1561.
- Stearin, Gewinn. aus Thier- u. Pflanzenfetten (Pat.) *W. R. Lake* 686.
- Stearinsäure, Verbesserung. in der Fabrication (Pat.) *Deiss* 1562.
- Steine, feuerfeste (Pat.) *Comp. des fond. et forg. de Terre-Noire* 44. Künstl. Steine (Pat.) *F. Ransome* 272, *van Auken* 762.
- Steinkohlensorten von *Donetz u. Toula*, Analyse u. Verbrennungswärme *A. Scheurer-Kestner u. Ch. Meunier-Dollfus* 1555.
- Stickstoff. Verhalten zur Ackererde *Boussingault* 36. Festes Stickoxydul *T. Wills* 203. Absorpt. v. Stickst. durch Ackererde *G. Déherain* 679. Bestimm. sehr klein. Meng. v. Stickst. in der Ackererde, dem Regenwasser u. s. w. *Piuggari* 1264. Zulässigkeit der *Will-Varentrapp'schen* Methode der Stickstoffbestimm. b. Albuminaten *Kreusler* 1407. Stabilität u. Zersetzungsweisen der Sauerstoffverbindg. des Stickst. *Berthelot* 1559.
- Stilben. Neue Glieder d. Stilbengruppe Dinitrostilb, Amidonitrostilb, Diamidostilb. *I. Strakosch* 328. Neue Bildungsweise des Stilb. *Br. Radziszewski* 890. Stilb. aus Dibenzyl *A. Behr u. W. A. van Dorp* 754. Stilb. u. Diphenyltrichloräthan *G. Goldschmiedt* 990. Dimethylstilb., Dimethylstilbenbromid *G. Goldschmiedt u. E. Hepp* 1504.
- Strahlen, fortsetzende *Becquerel's H. Vogel* 1498.
- Strontium. Auflösungswärme des Strontiumoxyds *Berthelot* 625. Strontiumperoxyd, Strontiumhyperoxydhydrat *J. Conroy* 769, *E. Schöne* 1172. Strontiumhyposulfat *Bichat* 1315.
- Stravit, ein neuer Fund desselb. *H. Otto* 788.
- Stycerin, Stycerindibromhydrin, -acotodibromhydrin, -chlorodibromhydrin *Grimaux* 970.
- Styrol. Bildg. v. Styr. b. d. Destill. von zimmtsaur. mit essigsaur. Kalk, Polystyr. *C. Engler u. A. Leist* 255. Bromstyr., Dibromstyr. *Br. Radziszewski* 493. Einwirk. von Natriumamalgam auf Nitrostyr. *P. Alexejew* 1209.
- Succincarbaminsäure, Sulfosuccincarbamins. *W. H. Pflüger* 1104.
- Sulfate, s. u. Schwefelsäure.
- Sulfverbindungen, s. auch d. Verbindungen selbst.
- Sulfocarbonsäure. Sulfoäthylidoxycarbons. Butyl, sulfobutylidoxycarbons. Aethyl, trisulfocarbons. Butyl, butyltrisulfocarbons. Natrium *Mylius* 312.
- Sulfocyansäure: Acetylperulfocyan. *M. Nencki u. W. Leppert* 902.
- Sulfosäuren, Darstellg. organischer *W. Hemilian* 562.
- Sulfuryl. Sulfurylchlorid, Darstellg. aus Schwefelsäureanhydr. u. Chlorbor *Gustavson* 9, aus Chlor u. schwefl. Säur. *Melsens* 69. Darst. von Sulfurylhydroxylchlorid *A. Michaelis u. O. Schifferdecker* 997.
- Systematik. Zur Syst. der anorg. Chemie *Loth. Meyer* 101.
- T.
- Tabak. Beizen des Tab. (Pat.) *E. Laporte und C. D. Fontaine* 204.

- Behandl. des Tab. (Pat.) *J. D. Culp* 1141.
- Talg. Verarbeitung von Talg (Pat.) *Brin* 157. Behandlung von Talg (Pat.) *A. Beveridge* 458. Behandlung und Trennung der darin enthaltenen Fettkörper (Pat.) *Evvard* 1318. Apparat z. Talgausschmelz. (Pat.) *Fortoul* 1427.
- Taurocarbaminsäure *E. Salkowski* 744. 1191. 1312.
- Tectochrysin, Bibromtectochr. *J. Piccard* 891.
- Tellurschliche, Aufarbeitg. *Schrötter* 552.
- Temperaturmessungen, photometrische *J. Dewar* 1385
- Terbinerde *P. T. Cleve* und *O. M. Höglund* 1467.
- Tereben. Versuche zur Ueberführung des natürl. Cymols in drehend. Tereb. *J. Guareschi* 758. Untersuch. des Tereb. *Orlowsky* 1257. Terebenchlorhydrat *Riban* 1265. Ueber Tereb. aus Terpentinöl *ders.* 1557.
- Terebinsäure, diaterobins. Salze, Monochlorterebins. *W. C. Williams* 1094 ff.
- Terephthalsäure durch Oxydation von Curcumin *Ivanow-Gajevsky* 196.
- Terpen. Ueber Isomerien in d. Terpen-Gruppe *Wright* 148. Einwirkung von Schwefels. auf Terpentinöl *Riban* 199. Umwandlung des Terpentinöls in Cymol, Constitution des Terpentinöls *A. Kakulé* 437. Reinigung d. Terpentinöls (Pat.) *Lestage* 763. Ueber Umwandl. des Terpentinöls in Tereben und Cymol *Riban* 1557.
- Thallium, vanadinsaur. *T. Carnelly* 74. Cyanthall. *C. Frommüller* 1178. Spectrum des Thall. *Lecoq de Boisbaudran* 1418.
- Thee- u. Kaffeeanzug (Pat.) *H. Worry* 685. Analyse des Thees *A. H. Allen* 1384.
- Theer. Behandl. saur. Theerrückstände (Pat.) *Blondin* 760. Färben mit Theerfarben (Pat.) *W. M. Brown* 1429.
- Thermochemie. Prioritätsfrage bezügl. einig. Grundsätze der Thermochemie *J. Thomsen* 423.
- Thier- und Pflanzenstoffe, Behandl. (Pat.) *J. H. Johnson* 628.
- Thioverbindungen, s. auch die Verbindungen selbst.
- Thioamide, zur Kenntniss derselb *R. Wanstrat* 332.
- Thionsäuren, Darstellung, Constit. *W. Spring* 1103.
- Thionylchlorid, Darstellung *A. Michaelis* und *O. Schifferdecker* 996.
- Thioverbindungen. Ueberführung in Oxyverbindungen durch Schmelz mit KOH *Fr. Roderburg* 669.
- Thonschiefer, Behandl. von alauhaltig. (Pat.) *S. W. Rich* 87.
- Tinte zum Copiren (Pat.) *Delidon* 157.
- Titan. Verbindungen von Titanchlorid mit Aethern und Säurechloriden *E. Demarcay* 822. Titangehalt von Basalten *V. Roussel* 1417.
- Titelübersichten 79 (15. Jan. — 3. Febr.), 158 (3. — 17. Febr.), 207 (18. Febr. — 3. März), 273 (März), 460 (17. März — 21. April), 578 (21. April — 3. Mai), 680 (4. — 18. Mai), 686 (19. Mai — 2. Juni), 774 (3. — 17. Juni), 824 (18. Juni — 15. Juli), 978 (16. — 20. Juli), 1212 (22. Juli — Oct.), 1324 (18. Oct. — 15. Nov.), 1429 (15. — 29. Nov.), 1481 (1. — 14. Dec.), 1564 (13. — 27. Dec.)
- Toilettenmilch (Pat.) *Richard* und *Dupont* 1480.
- Tolallylsulfür *Limpriht* u. *Pauly* 584.
- Tolen. Dimethyltolen *G. Goldschmidt* und *E. Hepp* 1505.
- Toluchinon *Fittig* 1400.
- Toluidin. Sulfocarbtoluid aus Cyan- tolyl *W. Weith* 212. Ueberführung von Pseudotol. in Orthotoluylsäure, von fest. Tol. in Paratoluyls., von Sulfocarb- toluid in Toluonitril *ders.* 419 ff. Trennung d. Tol. vom Pseudo-

- tol. *R. Bindschedler* 448. Chloracetoluidin *Tommasi* 569. Isomere Bromtoluidine *H. Hübner* und *P. F. Roos* 799. Sulfoorthotoluidinsäure, Tribromtoluidin, gebromte Sulfoorthotoluidine. *Limpricht* 1008. Oxydat. des Paratol. durch Kaliummanganat *Barsilowsky* 1209. Darstell. von Metatol. aus künstlich. Anilin *L. Schad* 1861.
- Toluol**, Verbindg. m. Chloral *A. Baeyer* 228. Constit. des Metanitrotol. *Th. Petersen* 871. Die Natur der Bromtoluole, Bromsulfotoluolsäure. Parabromnitrotoluolsulfosäuren *H. Hübner* u. *P. Hesselbarth* 410. Verh. von gechlort. Toluolsulfür bei der Destillation *Limpricht* u. *Pauly* 584. Azoderivate der Nitrotoluole *Petrieu* 556. Amidotoluolsulfosäure *E. Pratesi* 756. Chlortoluole, Chlortoluolsulfosäuren, Metatoluolsulfosäure *H. Hübner* u. *W. Majert* 790 ff. Metabromtoluol, Metabromtoluolsulfosäure *H. Hübner* u. *E. A. Grete* 801. Parabenzoyltoluol *Br. Radziszewski* 810. Sulfotoluolsäure, Sulfobromtoluolsäure. *Limpricht* 1010. Azotol. *Barsilowsky* 1209. Tolnoldsulfosäure *P. Hakonsson* 1487.
- Tolyl**. Orthotolylsäure aus Pseudotoluidin, Orthotolylsäureamid, Paratolyls. aus fest. Toluidin *W. Weith* 419 ff. Sulfotolyls., Oxytolyls. *A. P. Fiesch* 480. Nitrotolyls. aus Campheroymol u. aus Psychotseymol *Fr. Landolph* 937. Mononitrotolyls. aus Campher-, Psychotis- und Thymoeymol *F. Fittika* 939. Tolylsulfos. *ders.* 942.
- Tolyl**. Ditolylamin, Acetyl-, Benzoylditolylamin *N. Gerber* 446. Tolyphenylketon *M. Kollarits* u. *V. Merz* 446, 538, *Plascuda* u. *Zincke* 908, *Grucarevic* u. *Merz* 1248. Paraphenyltolylketon *Br. Radziszewski* 810. Oxydationsprodukte des Diparatolylketons *Fuchs* 1265.
- Traubenzucker**, s. u. Zucker.
- Trehalose** in Schwämmen *A. Müntz* 451. Triverbindungen, s. die einfachen Verbindungen.
- Tridymit**, künstlich, u. natürlich. *Friedel* 1420.
- Trimellithsäure** aus Colophonium *I. Schreder* 418.
- Trocknen** u. Bleichen von Garnen, u. Geweben (Pat.) *A. M. Clark* 779.
- Tyrosin**, Versuche zur Synthese desselben *A. Ladenburg* 139.

U.

- Ueberhitzer** für Schmelzöfen (Pat.) *Lepet aine* 1372.
- Ueberjodsäure**, Basicit. u. Constit. Salze *J. Thomsen* 2. Constit. *A. Bascow* 92. Bildungs- u. Lösungswärme *J. Thomsen* 488.
- Uebersug**, unterseeischer (Pat.) *Ginié* 42. Uebers. gegen Wärmestrahlg. (Pat.) *A. P. Smith* u. *C. Ribbans* 206. Uebers. für das Innere von Bierfässern (Pat.) *J. Werner* 272.
- Ultramarin**, stickstofffrei *W. Morgan* 24. Zur Kenntniss der Ultramarinverbindungen *G. Scheffer* 1450.
- Undurchdringlich** machen poröser Substanzen (Pat.) *Ginet* u. *Caudrellier* 765.
- Universalcaffee** (Pat.) *Jaubert* 1560.
- Universalstatif** *R. Müncke* 435.
- Unterchlorige Säure**, Bereit. (Pat.) *Demaily* 42. Bildungswärme *J. Thomsen* 488. Einwirk. auf Allylchlorür *H. v. Gegerfelt* 720.
- Uramidocaprone**säure *Fr. Hofmeister* 1279. Diglycolamidoseureiduramid *K. Mulder* 1017.
- Urethan**. Propylurethan *Cahours* 822. Diphenylureth. *V. Merz* u. *W. Weith* 1512.
- Uroxansäure** *E. Mulder* 1011.
- Uvitinsäure** *C. Böttinger* 787.

V.

- Valenz**. Mechan. Ursache d. wechselnd. Val. von P, N u. s. w. *Walter* 1402.

- Valeral, ein Polymeres desselb. *A. Borodin* 982. Valeralammoniak *N. Ljubavin* 1460.
- Valeriansäure, neue Isomere ders., Salze, *Constit. Friedel u. Silva* 146. Optisch activ. *Valerians. N. Ley* 1867.
- Valerinitrin *Ljubavin* 565.
- Vanadinit, künstl. Darstell. *P. Hautefeuille* 1269.
- Vanadinsäure. Vanadins. Salze *Carnelly* 74. Künstl. krystallis. Chlorovanadate *P. Hautefeuille* 1269.
- Vanadium, Vorkomm. in Basalten *V. Roussel* 1417, in Meteoriten *Apjohn* 1424.
- Verbrennung. Vorlesungsversuche über Verbrenn. *Heumann* 231. Verbrenn. von Kohlenstoffverbindungen *A. Mitscherlich* 1000.
- Verdampfung. Appar. für Verd. gewogener Mengen *S. Zavaglia* 142. Verdampfungsgefäße (Pat.) *A. Robertson* 158, *M. Benson* 205.
- Verwandschaftsindex *L. Meyer* 105.
- Vesuviasche, Analyse *C. Osterland u. P. Wagner* 285.
- Vesuvian, chem. Zusammensetzg. *C. Rammelsberg* 783.
- Vorlesungsversuche. Ueber Verbrennung *K. Heumann* 231. Ueber activ. H u. O *R. Böttger* 1896. Illustration der Affinitätsunterschiede v. K u. Na *V. Mers u. W. Weith*, der Elemente der P-Gruppe *dieselb.* 1519. Bild. von HBr aus seinen Element. bei höher. Temperat. *dieselb.* 1519. Flammenreaction der Borsäure *dieselb.* ebend. Ueberwindg. schwach. chem. Affinität. durch mechan. Kräfte *dieselb.* 1520. Nachweis, dass bei verschiedenen. Temperat. verschied. Körper in Lösung sind *dieselb.* 1520.
- W.**
- Wachstuch, Nachahmung (Pat.) *Funkhouser, Brown u. Bouvier* 1273.
- Wärme. Beziehungen zwischen Wärmeentwicklung und chem. Umsetzung *Berthelot* 69. Wärmeentwicklung u. Reactionskonstanten einiger Oxydations- u. Reduktionsmittel *J. Thomsen* 233 ff. Wärmeentwicklg. beim Mischen von Wasser mit HNO₃ und H₂SO₄ *ders.* 697 ff. Untersuchungen über Wärmetönung b. Auflös. verschieden. fest., flüssig. u. luftförm. Körper in Wasser *ders.* 710. Bedeutung latent. Wärme zur Lösung chem. Frag. *Preobrashensky* 1259. Einfluss d. Temp. auf d. chem. Wärmetön. *J. Thomsen* 1330. Bemerkungen zum Vorigen *W. Pfandler* 1537.
- Wagner's Jahresbericht, gegen Einiges darin *Berichterstatte über d. engl. Patente* 44.
- Wasseranalyse, Methoden derselben *F. Tiemann* 278. 918. 1034. Analyse einig. Gewäss. von der Insel Kephallonia *F. Wibel* 184.
- Wasserculturen *E. Wolff* 1411.
- Wasserdichte Composition (Pat.) *S. T. Vanet* 77, *D. Nicoll* 207.
- Wasserstoff, Absorpt. durch Eisensorten *Troost u. Hautefeuille* 266. Verhalt. v. nascent. Wasserst. gegen Kohlenstoff *F. H. Williams* 834. Einwirkung von Wasserstoff auf Silbernitrat *Russel* 1423. Wasserstoffbereit. (Pat.) *J. S. Christopher u. J. F. Lackersteen* 1564.
- Wasserstoffsäuren. *Constit. der Lösungen der Wasserstoffe. Berthelot* 567. Gegenseit. Verdräng. *ders.* 1260.
- Wasserstoffsuperoxyd im Benzin *H. Fudakowski* 107. Bildung von Wasserstoffsuperoxyd bei langsam. Oxyd. d. Terpentinöls *Radenowitsch* 1208.
- Weinsäure. Umwandl. rechtsdreh. Weins. beim Erhitzen mit Wasser *E. Jungfleisch* 33. Synthese activ. Weins. *ders.* 145. Zusammensetzung synthetisch. Weins. *ders.* 570. Gesetzmässigkeiten bezügl. des molecular. Drehungsvermögl. der Weinsäure u. ihrer Salze *H. Landolt* 1073, *A. C.*

Oudemans 1166. Entgegn. auf die Bemerk. von *A. C. Oudemans jun.* *H. Landolt* 1282. Erwiderung *A. C. Oudemans* 1447.

Weissblech; Herstellung von glänzend. und matt. (Pat.) *Morewood* 41.

Wormuthöl *F. Beilstein* u. *A. Kupffer* 1183, *Wright* 1820.

Wiener Weltausstellung von 1878 *A. Bauer* und *J. Stingl* 838.

Wolfram und dess. Chlorverbindungen *C. G. de Laval* 1464.

Wolle, Zubereit. vor dem Krämpeln (Pat.) *G. Whitaker* und *J. Ashworth* 1554.

Wollstoffe. Verfahren zur Erzeug. des Glanzes derselb. (Pat.) *Descoubes* 1188.

X.

Xanthogensäure. Propylxanthogens. *H. Römer* 785.

Xylol, Verbindg. mit Chloral *A. Baeyer* 223. Hexahydroisoxylol *F. Wreden* 1379.

Y.

Yttrium, Verbindungen, Atomgew. *P. T. Cleve* u. *O. M. Höglund* 1467.

Z.

Ziegel, Härten (Pat.) *A. M. Clark* 771. Ziegelfabrik. (Pat.) *T. Maynard* 1204.

Zimmtaldehyd, Verhalt. gegen Na. gegen Methylaldehyd und Chlorzink *C. Engler* und *A. Leist* 257.

Zimmtalkohol. Beimengung des käufli. *Rügheimer* 215. Gewinnung von Allylbenzol daraus *Fittig* und *Krügener* 214.

Zink. Entfärbung des Zinkweiss (Pat.) *Aubé* 40. Einwirkung von Zinkstaub auf ein Gemisch von Benzol und Benzylchlorid *Th. Zincke* 119. Einwirkung von Zink auf Gemische von aromat. Haloidverbden. und Kohlenwasserstoffen *ders.* 137 ff. Gewinn.

v. Zink (Pat.) *J. Russel* u. *W. R. Hutton*

153. Einwirkung von Zink auf

Chloracetyl *Tommasi* und *Quemerville*

199. Darstell. von Zinkäthyl mittelst

des Kupfer-Zink-Elements *Gladstone*

u. *Tribe* 200. Bild. von Jodäthyl-

zink *dieselb.* 201. Niederschlag auf d.

Zinkfolle d. Kupfer-Zink-Elem. *Glad-*

stone 270. Zinkamyl aus Jodamyl

mittelst des Kupfer-Zink-Elements

Gladstone u. *Tribe* 454. Zinkpropyl

A. Cahours 568. Reinig. von Zink

(Pat.) *K. W. Zenger* 629. Gewinn.

von Zinkmethyl *A. Ladenburg* 1029.

Einwirkung des Kupfer-Zink-Elem.

auf die Propyljodide, Einwirkung von

Zink auf *dieselb.* *Gladstone* u. *Tribe*

1185. Rückgewinn. des Zinks aus

galvanisirt. Eisen (Pat.) *A. T. Becke*

1323. Zinkbutyl *A. Cahours* 1556.

Zinn. Zinnpropyl u. Derivate *Cahours*

78. Zinntetrapropyl *derselb.* 568.

Wiedergew. von Zinn aus Weissblech-

abfall. (Pat.) *Moulin* u. *Dolé* 1188,

F. G. Morton 1475. Zinnbutyl, Zinn-

butyljodid, Zinnbutylhydroxyd *A. Ca-*

hours 1556.

Zirkonerde *J. B. Humay* 571. Zir-

konverbindungen *S. R. Paykull* 1467.

Zucker. Anwend. des Kalks bei der

Zuckerfabric. (Pat.) *Dervaux-Ibled* 89.

Behandlg. saccharinischer Flüssigkeiten

(Pat.) *W. R. Lake* 78, *J. V. Lagrange*

1204. Zuckerfabric. *Freydier-Dubreul*

155, *Hollefreund* 272, *Lebée* 761,

Duncan u. *Newlands* 763. Bereitung

von Traubenzuckersyrup und festen

Traubenzuck (Pat.) *Marguerite* 153.

Klärungsmitt. für Zuckerlösung (Pat.)

Blanchard, *Bang* und *Provost*. 154.

Raffinir. des Zuck. *Schapfer* u. *Buden-*

burg 155, *C. G. Kleberg* 772,

Possos 1480. Kalksaccharate u. Sac-

charocarbonate *P. Horsin-Déon* 181.

Stärkezuck. (Pat.) *E. Gibon*, *L. Du-*

sart, *C. Hardy* 205. Verbindg. von

Zuck. m. Chlorkalium *Violette* 265,

Mauné 267. Zuckerbestimm. *K. H.*

Mertens 440, *Loiseau* 970, *E. Riffard* 1470. Einbas. Kalksaccharat. Magnesiumsaccharat *R. Benedikt* 418. Abscheidung von Zuckerkrystallen aus Syrup (Pat.) *J. Barron* und *C. J. Crofield* 686. Klär. und Entfärb. von Zuckerflüssigkeiten (Pat.) *Tessid du Motay* 760. Behandl. von Zuckersyrup (Pat.) *A. Fryer* 1207. Zucker- und Säurebestimmungen in Reben- und Pfirsichbaumblütern *A. Petit* 1818.

Ueber eine aus Zuck. durch Koch. mit verdünnt. Schwefels. entsteh. Säure *Grote* und *Tollens* 1890. Reinig. von Zuckerflüssigk. mit bas. phosphorsaur. NH_3 und Baryhydrat *P. Lagrange* 1477.

Zuckerrüben, Athmung und Binnenluft *A. Heints* 670.

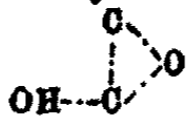
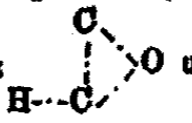
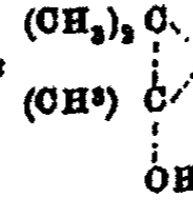
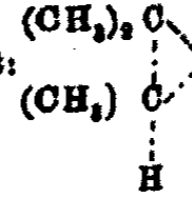
Zündhölzer, Verfertigung (Pat.) *Ubertin* 761.



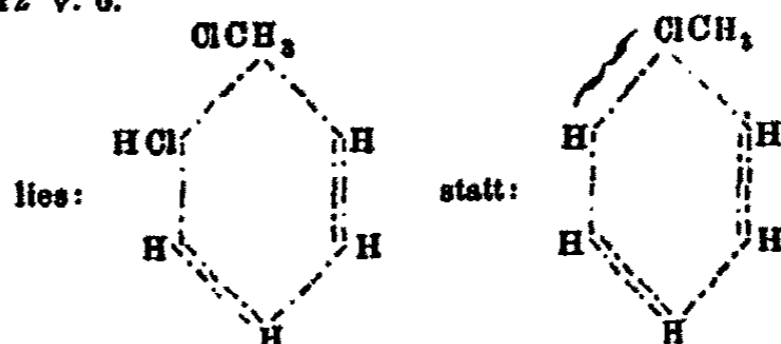
Berichtigungen zu Jahrgang V.

- No. 20. Seite 1088, Zeile 24 v. o. lies: „Senkung“ statt: „Steigerung.“
 - 1104, - 18 v. o. lies: „wird, geringe Mengen Gas“ statt: „wird, Mengen Gas“.

Berichtigungen zu Jahrgang VI.

- No. 1. Seite 88, Zeile 16 v. u. lies: „Feineisen.“ statt: „Feineisen.“
 - 42, Patent 98259 lies: „Hélouis“ statt: „Hélonis.“
 - 44, Patent 98576 lies: „Terro-Noire“ statt: „Ferre-Noire.“
 - 44, Zeile 5 v. u. lies: „8190/1870“ statt: „8170/1871.“
 - 45, - 1 in der Note ¹⁾ lies: „Berichten“ erschienenen statt: „Jahresberichten“ citirten.
 - 48, - 20 v. o. lies: „Schizomyceten“ statt: „Schizomycetes.“
 - 49, - 19 v. o. lies: „Mucor-Hefe“ statt: „Mucor-Hefe.“
 - 49, - 18 v. u. lies: „Mémoire“ statt: „Mémoires.“
 - 51, - 15 v. o. lies: „Umschütteln“ statt: „Unschütteln.“
 - 54, - 2 v. o. lies: „Monaten“ statt: „Minuten.“
 - 54, - 4 v. o. lies: „die Gährung“ statt: „die Lösung.“
 - 54, - 20 v. o. lies: „81,9 gr.“ statt: „81 gr.“
 - 54, 16 v. u. lies: „Kohlensäureverlust“ statt: „Kohlensäureversust.“
 - 55, - 1 v. o. lies: „Monate“ statt: „Minuten.“
 - 56, - 2 v. o. lies: „1,01“ statt: „0,01.“
 - 56, - 1 v. u. lies: „Schizomyceten“ statt: „Schizomycetes.“
- No. 3. - 146 lies: Der Atomcomplex  statt:  und ferner ebendasselbst die Formel von unten
- lies:  statt: 
- Seite 158, Patent 98572 lies: „Provost“ statt: „Grovozt.“
- No. 4. - 169, Z. 15 v. o. lies: „Phenylbenzoesäure“ statt: „Phenylbenzoesäure.“
- No. 5. - 214, - 1 u. 2 v. u. }
 - 215, - 9 u. 17 v. u. } lies: „Rügheimer“ statt: „Bügheimer.“
 - 216, - 18 v. o. }

- No. 6 u. 7. Seite 358, Zeile 18 v. o. lies: „Um den Farbstoff aus dem Rückstand auszuziehen“ statt: „Um den noch immer farbstoffreichen Rückstand zu erschöpfen.“
- 358, - 23 v. o. lies: „Durch wiederholtes Auskochen mit angesäuertem Wasser können noch weitere Mengen gewonnen werden. Die verschiedenen heissen Auszüge“ statt: „Immer wird durch dieses Auskochen noch eine erhebliche Menge gewonnen. Sämtliche Auszüge.“
- 363, - 20 v. o. lies: „Amylalkoholische Schicht violetter Farbstoffe auf der wässrigen Lösung violetter Farbstoffe“ statt: „Amylalkoholische Schicht von Jodgrün auf der wässrigen Lösung violetter Farbstoffe.“
- 385, - 8 v. u. lies: „was beides nicht stattfindet“ statt „was beides stattfindet.“
- 419 - 5 v. o. lies: „287°“ statt: „227°.“
- 421, - 12 v. o. lies: „Schmelzpunkt 270°“ statt: „270°.“
- 421, - 21 v. o. lies: „C₈H₈O₂ verlangt 70.59 pCt. C“ statt: „verlag 69.59 pCt.“
- 489, - 8 u. 11 v. u. lies: „Boeke“ statt: „Boebe.“
- No. 8. Seite 499, Zeile 11 lies: „schwefligsaure“ statt: „schwefelsaure.“
- 525, - 5 v. u. } lies: „s°“ statt: „5°.“
- 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:
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{iv} \text{H} \\ \text{iv} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{OH} \end{array} \right. \\ \text{C} \end{array} \end{array}$$
 statt:
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{iv} \text{H} \\ \text{iv} \left\{ \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{OH} \end{array} \right. \\ \text{C} \end{array} \end{array}$$
- 608, letzte Zeile lies: „Salpetersäure“ statt: „Schwefelsäure.“
- 609, Zeile 8 v. u. lies: „Trinitroanisols“ statt: „Dinitroanisols.“
- 611 ist Zeile 20 u. 21 zu streichen.
- No. 10. Seite 670, Zeile 6 v. u. lies: „insolirten“ statt: „isolirten.“
- 672, - 5 v. u. lies: „84.8“ statt: „43.8.“
- 678, - 8 v. o. lies: „84.29“ statt: „84.89.“
- 678, - 20 v. o. lies: „Binnenluft“ statt: „Zimmerluft.“
- 678, - 11 v. u. lies: „entfernen“ statt: „entlernen.“
- 678, - 4 v. o. lies: „64.84“ statt: „64.81.“
- No. 11. - 701, - 11 u. 12 v. o. lies: „NO³ H“ statt: „SO⁴ H²“
- 712, - 8 v. u. lies: „4970“ statt: „4870“.
- No. 12. - 791, - 7 v. u. lies: „C₆H₅Cl·CH₂·SO₂ONa“ statt: „C₆H₅·CH₂·SO₂ONa.“
- 791, - 8 v. u. lies: „(C₆H₅Cl·CH₂·SO₂O)₂Cu“ statt: „C₆H₅·CH₂·SO₂ONa.“
- 795, - 12 v. o.



- No. 12. Seite 797, Zeile 16 v. o. lies: „(Diese Ber. 1872, Seite 202)“ statt: „Diese Ber. S. 202.“
- - 797, - 21 v. o. lies: „der acetylirten“ statt: „der acetylierten Amidogruppe.“
- - 798, - 7 v. o. lies: „ $C_6H_3Br(NH_2)_2HCl$ “ statt: „ $C_6H_3Br.NH_2)_2HCl$.“
- - 798, - 29 v. o. lies: „Benzanilid“ statt: „Benzanilin.“
- - 798, - 85 v. o. lies: „ $C_6H_4.NH_2.NHC_6H_4.CO.HCl$ “ statt: „ $C_6H_4.NH_2.NH_2.CHCO$.“
- - 828, - 5 lies: „Pivalinsäure“ statt: „Pinalinsäure.“
- - 848, - 11 v. o. lies: „Potasche“ statt: „Soda“.
- - 861, - 5 v. o. lies: „physiologischen“ statt: „önanthologischen.“
- No. 13 - 945, - 28 v. o. lies: „88°5 — 89°“ statt: „88°5 — 89°“.
- - 947, Anmerkung Zeile 4 v. u. lies: „beim Kochen mit alkoholischem Kali“ statt: „beim Kochen mit Kali.“
- - 957, Zeile 88 lies: „Acetylen“ statt: „Methylen.“
- - 958, - 80 lies: „30.01“ statt: „39.01.“
- - 961, - 24 CH_3 statt: CH_3
- lies: $\begin{array}{c} O \\ | \\ CH \end{array}$ statt: $\begin{array}{c} O \\ | \\ O \end{array}$
- No. 14. - 1080, Zeile 14 v. o. lies: „D beob.“ statt: „Dobs.“
- - 1080, - 14 v. o. { lies: „D berechnet“ statt: „Deale.“
- - 1082, - 8 v. o. {
- - 1081, - 8 v. o. lies: „ $C_nH_{2n}O_3$ “ statt: „ $CH_{2n}O_3$.“
- - 1082, - 22 u. 28 v. o. { lies: „A“ statt: „A.“
- - 1088, - 1 v. u. {
- - 1084, - 4 v. o. {
- - 1084, - 1 v. u. lies: „92 G“ statt: „929.“
- - 1102, - 8 v. u. lies: „58°“ statt: „50°“
- - 1102, letzte Zeile lies: „8.78“ statt: „8.87.“
- - 1108, Zeile 4 v. o. lies: „chlorwasserstoffsaures Anilin“ statt: „Chlorammonium.“
- No. 15. - 1172, - 1 v. u. {
- - 1178, - 6 v. o. { lies: „Conroy“ statt: „Convoy.“
- - 1178, - 20 v. o. {
- - 1178, - 29 v. o. {
- - 1174, - 14 v. o. {
- - 1174, - 8 v. o. lies: „Sauerstoff“ statt: „Wasserstoff.“
- No. 16. - 1254, - 7 u. 8 v. u. lies: „beobacht. Drehungsvermögen — 46“ statt: „spec. Drehungsvermögen +40.“
- No. 17. - 1278, - 18 v. u. lies: „wird erhalten lassen“ statt: „reiner erhalten lässt.“
- - 1320, - 12 v. o. lies: „Phosphorpentasulfid“ statt: „Phosphorpentachlorid.“
- No. 20. - 1544, - 20 v. o. lies: „37.48“ statt: „3.48.“
- - 1545, - 9 v. u. lies: „Bromnitroamidobenzol“ statt: „Bromnitrobenzol.“
- - 1545, - 5 v. u. lies: „Monobromanilin“ statt: „Dibromanilin.“

